

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DE PHARMACIE

N° 263

Indice d'iode
des
sucs végétaux aqueux

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le 6 Avril 1938

PAR

E. CAZZANI

Pharmacien
Licencié ès Sciences
Ingénieur chimiste

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université
(Mention : Pharmacie)

JURY : { MM. ASTRUC, *Professeur-Doyen*, PRÉSIDENT.
CANALS, *Professeur* } Assesseurs.
GIROUX, *Agrégé* }

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CHARLES DÉHAN
5, rue Vieille-Intendance

1938



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DE PHARMACIE

N° 263

Indice d'iode *des* *sucs végétaux aqueux*

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le **Avril 1938**

PAR

E. CAZZANI

Pharmacien
Licencié ès Sciences
Ingénieur chimiste

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université
(Mention : Pharmacie)

JURY : { MM. ASTRUC, *Professeur-Doyen*, PRÉSIDENT.
CANALS, *Professeur* } Assesseurs.
GIROUX, *Agrégé* }

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CHARLES DÉHAN
5, rue Vieille-Intendance

1938

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM. A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☉).....	<i>Doyen.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☉, ☼, C. ☼ G. O. ☼).....	<i>Assesseur.</i>
LEBLAYE (I. P. ☉).....	<i>Secrétaire.</i>

PROFESSEURS

MM. A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☉).....	<i>Pharmacie galénique et industrielle.</i>
C. HOLLANDE (I. P. ☉).....	<i>Zoologie et microbiologie.</i>
A. JUILLET (I. P. ☉).....	<i>Botanique et matière médicale.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☉, ☼, C. ☼, G. O. ☼).....	<i>Pharmacie chimique.</i>
E. CANALS (I. P. ☉).....	<i>Physique.</i>
M. MOUSSERON (A. ☉).....	<i>Chimie organique.</i>
P. JAULMES.....	<i>Analyse et Toxicologie.</i>
R. DOLIQUE (A. ☼), ch. du Cours	<i>Chimie minérale.</i>

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✱, I. P. ☉)

PROFESSEUR HONORAIRE

M. F. JADIN (O. ✱, I. P. ☉),

Doyen honoraire de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☉).....	<i>Hydrologie.</i>
A. JUILLET (I. P. ☉).....	<i>Botanique.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☉, ☼, C. ☼, G. O. ☼).....	<i>Fonctions en chimie organique.</i>
M. MOUSSERON (A. ☉).....	<i>Chimie biologique.</i>
P. JAULMES.....	<i>Toxicologie.</i>
J. GIROUX.....	<i>Zoologie.</i>
J. SUSPLUGAS.....	<i>Cryptogamie.</i>
L. ASTRUC.....	<i>Législation pharmaceutique.</i>



AGRÉGÉ
M. J. GIROUX

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. L. FARRÉ (I. P. ☉).....	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
J. SUSPLUGAS.....	<i>Histoire naturelle.</i>
J. GIROUX.....	<i>4^{me} Année.</i>

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MES GRAND'MÈRES

A MA MÈRE ET MON PÈRE

A MA FIANCÉE

A MON FRÈRE

A TOUS LES MIENS

E. C.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. ASTRUC

Doyen de la Faculté de pharmacie
Professeur de pharmacie galénique et industrielle
Correspondant national de l'Académie de médecine
Officier de la Légion d'honneur

A M. LE PROFESSEUR E. CANALS

Professeur de physique à la Faculté de pharmacie

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ J. GIROUX

Chargé de cours à la Faculté de pharmacie

E. C.

AVANT-PROPOS

Avant de fermer le livre de ma vie d'étudiant, je tiens à dire combien j'ai été fier d'être l'élève de la vieille Ecole de pharmacie (aujourd'hui devenue Faculté) de MONTPELLIER.

Très fier n'est pas assez dire, car il s'agit là d'un sentiment qui n'est pas sans mélange d'égoïsme; ce qu'il faut ajouter, c'est que j'en suis surtout très heureux, ce qui est un sentiment plus vrai et plus haut puisqu'il est d'affection pure et de désintéressement.

Monsieur le Doyen ASTRUC, vous avez bien voulu m'ouvrir les portes de votre laboratoire; vous avez suscité chez moi, comme chez tous ceux qui vous ont approché et vu à l'œuvre, un sentiment d'admiration non seulement pour votre forte puissance d'assimilation et de création scientifique, mais encore pour les trésors incomparables de votre cœur, qui inspirent la confiance et l'affection. Permettez-moi d'inscrire votre nom à la tête de ce modeste travail, qui vous appartient deux fois: par le don de la reconnaissance et parce que, sans vous, je ne l'aurais jamais écrit.

Vous voulez bien présider également mon jury de thèse: je vous en garde une profonde reconnaissance et une respectueuse affection.

Monsieur le professeur CANALS, vous m'avez déjà témoigné une très accueillante sympathie dans une circonstance heureuse de ma vie. Aujourd'hui, vous voulez bien faire partie de mon jury de thèse. Je ne m'en étonne pas, mais j'en suis, une fois de

plus, profondément touché, et j'ose espérer, par ce nouveau témoignage de votre bienveillance, que vous reportez sur moi un peu de l'affectueuse amitié qui vous lie depuis longtemps à une famille qui m'est chère.

Monsieur GIROUX, c'est grâce à vos conseils et à vos encouragements que j'ai pu mener à bien, dans une atmosphère très favorable, cette étude sur l'indice d'iode des sucres végétaux aqueux.

J'étais sûr de rencontrer chez vous cette science dont vous faites un si constant et si vigoureux usage et, aussi, cette bonté, cette indulgence qui sont votre manière naturelle.

Cette double certitude ne saurait m'empêcher de vous remercier publiquement de n'avoir jamais déçu mon espérance.

E. C.

INDICE D'IODE DES SUCS VÉGÉTAUX AQUEUX

INTRODUCTION

A. — HISTORIQUE

L'histoire de l'indice d'iode est primitivement liée à celle des corps gras et de leur analyse.

Jusqu'en 1868 l'étude de la constitution chimique des corps gras n'avait cessé de progresser, mais les découvertes analytiques y avaient été rares.

En 1869, un événement, pouvant à première vue paraître étranger à la chimie, devait cependant accélérer ces recherches.

Le gouvernement de NAPOLÉON III posa en effet à cette date le problème suivant aux chimistes : « Est-il possible de remplacer avantageusement le beurre de vache dans l'économie domestique et nationale ? »

MÉGE-MOURIES, chimiste français, résout le problème. Il entreprend à la ferme de *Vincennes* toute une série de recherches « sur les conditions physiologiques de la formation du beurre dans les glandes mammaires ». Il s'efforce ensuite d'appliquer les principes déduits de ses expériences. A cet effet, il abandonne à un lent refroidissement du suif fondu. Lorsque celui-ci s'est partiellement solidifié, il le place dans un sac de coutil et le soumet à une pression progressive entre des plaques de métal légèrement chauffées.

Par ce traitement on voit se séparer les parties les plus fluides des parties concrètes.

L'auteur conservant les premières leur donna le nom d' « Oléo-Margarine », puis, par abréviation, celui de « Margarine » (1). En barratant ensuite pendant un certain temps cette margarine avec du lait et de l'eau, MÉGE-MOURIES obtient le beurre artificiel.

En 1870, grâce au concours financier de l'empereur, une usine de fabrication de ce beurre est alors montée à *Poissy*.

La naissance du nouveau produit fut très bien accueillie à la fois dans les milieux scientifiques et dans les milieux médicaux ; mais bientôt les fraudeurs, alléchés par l'appât du gain, s'en servirent pour falsifier le beurre naturel. « Des quantités importantes de « margarine » partaient journellement de la banlieue parisienne vers les pays d'élevage et revenaient incorporées aux beurres de Bretagne et de Normandie ».

Les chimistes français se révèlent incapables de dépister la falsification.

Cependant, originaire de la France, la margarine gagne l'étranger.

En 1873, à *Liesing*, banlieue de *Vienne*, une usine d'oléo-margarine à direction franco-autrichienne est créée. Dès 1874, « cette usine est susceptible de produire une quantité de beurre artificiel équivalent à celle qu'aurait pu fournir un troupeau de 30.000 vaches moyennes laitières ».

En France, les pouvoirs publics s'émurent de cette situation « néfaste pour l'agriculture et l'élevage » ; les chimistes français, pensant faire interdire, par le gouvernement, la fabrication et la vente de ce produit, le déclarent dangereux pour la santé publique (2).

À l'étranger, au contraire, les chimistes cherchent à caractériser, par des réactions sûres, la présence de margarine dans le beurre, c'est alors que, dans l'ambiance créée par les discussions scientifiques suscitées par l'analyse comparée de ces deux matières grasses, le capitaine autrichien baron

(1) La margarine vendue actuellement dans le commerce est de composition nettement différente. Elle est formée de : beurre, huiles et graisses végétales, jaune d'œuf et sel.

(2) Ils prétendaient que « pouvant être obtenue à partir de graisse d'équarissage, la margarine était susceptible de propager le choléra (1) et bien d'autres maladies »,

VON HUBL, qui dirigeait à Vienne le laboratoire d'analyse des substances militaires, imagina, en 1881, une méthode d'analyse.

Le principe en était le suivant :

HUBL fixait un dérivé iodé, le chlorure d'iode, sur les composés non saturés des corps gras. Il donna à cette méthode le nom de « *Iodzahl* » (1). Les chimistes français en ont fait « *Indice d'iode* ».

Dans toutes les branches de la science et de l'industrie qui traitent des matières grasses, cette détermination, dès sa publication, est devenue fondamentale.

Cependant ses applications dépassent aujourd'hui, de plus en plus, le cadre restreint auquel elle était primitivement destinée et débordent sur d'autres domaines :

En chimie pure, l'indice d'iode a contribué à l'étude de la stéréo-isométrie*, à la recherche des formules des corps*.

En chimie industrielle, nous le trouvons appliqué aux pétroles*, aux essences*, etc...

La chimie biologique, elle aussi, est tributaire de l'indice d'iode ; elle l'utilise lors de l'étude du foie en tant qu'organe de désaturation des acides gras* ; dans l'étude des lipides*, des stérols*, etc...

De même en biologie végétale, la désaturation des acides dans les graines* au cours de la maturation peut être suivie par les variations de l'indice d'iode.

Enfin en pharmacie, l'indice d'iode est également utilisé puisqu'il sert à caractériser les eaux distillées aromatiques et les teintures.

Sur les conseils de M. le Doyen ASTRUC, nous avons appliqué la mesure de cet indice à l'étude des sucres végétaux aqueux.

Ce sont, nous le rappelons, des préparations complexes que l'on peut définir « des principes immédiats de la substance végétale elle-même ».

Sans doute est-ce là une forme médicamenteuse bien oubliée

(1) « *IODZahl* » signifie : « chiffre d'iode ».

(2) A. ASTRUC — *Traité de Pharmacie Galénique*.

(*) Se rapporter dans la bibliographie aux auteurs dont le nom est accompagné du signe (*).

de nos jours puisque le Codex de 1908 n'en mentionne que huit (un suc dit de « plante verte » et sept sucs de « fruits ») (1). Le formulaire de 1881 en renfermait bien davantage : sucs aqueux extractifs, sucs acides, sucs sucrés et sucs dépurés (ces derniers moins actifs peut-être que les précédents) constituaient alors un chapitre fort long auquel la thérapeutique faisait souvent appel.

Le Dictionnaire de Médecine et de Thérapeutique du XIX^{me} siècle faisait suivre leur citation du signe spécial qui servait à attirer l'attention du corps médical sur les « bons médicaments ».

Ces « bons médicaments » sont maintenant abandonnés et à un degré tel que la forme pharmaceutique des sucs végétaux aqueux est devenue « une forme transitoire servant uniquement à préparer d'autres médicaments : pommades, extraits, sirops, etc... »

La raison fondamentale de cet abandon doit en être cherchée dans la conservation difficile des sucs préparés suivant le processus officinal.

Sous l'influence des germes de l'air : bactéries, moisissures, ou de leurs produits de sécrétion, les diastases, les sucs subissent très rapidement des transformations importantes (2) qui leur font perdre toute activité.

Est-ce là une raison suffisante pour les abandonner ? Nous ne le pensons pas, et l'utilisation de plus en plus répandue à l'heure actuelle des sucs naturels de fruits semble bien nous donner raison.

Sans doute l'essor prodigieux de la chimie au siècle dernier avec les travaux de BOURQUELOT et ses élèves (pour ne citer qu'un nom) a mis à l'honneur la thérapeutique par les alcaloïdes ou les glucosides ; les corps chimiques présentaient en effet le triple avantage d'être facilement préparés, facilement conservés et d'avoir une action pharmacologique strictement dosable.

Ces précieuses qualités ont fait oublier qu'un glucoside

(1) Le Codex de 1937 renferme seulement sept sucs, tous sucs de fruits. Le suc de cresson ayant été supprimé.

(2) Un suc brut de cresson que nous avons abandonné, à la température du laboratoire, dans un récipient en vidange, vingt-quatre heures après était aigre et fleuri.

ou qu'un alcaloïde est loin de présenter la somme des activités thérapeutiques de la plante fraîche, de cette plante fraîche à l'aide de laquelle se soignaient nos ancêtres.

Or, ces propriétés de la plante fraîche se retrouvent à peine modifiées dans les sucS aqueux et les peuples de l'antiquité le savaient bien, eux qui utilisaient pour faire périr leurs criminels, concurremment aux plantes fraîches — à l'aconit, à la ciguë par exemple — *leurs sucS aqueux non dépurés et fraîchement préparés*.

Il convient d'insister sur ce fait que les sucS aqueux doivent être récemment préparés. C'est, qu'en effet, lors de l'écrasement des plantes ou des fruits, les diastases ou ferments solubles sont mis au contact des principes utiles du végétal, principes qui sont toujours en combinaison plus ou moins complexe avec les tanins ou les sucres qui les solubilisent. On leur donne à ce moment le nom de *préglucosides*, si bien qu'après un certain temps la composition chimique et partant l'activité physiologique du suc sont différentes de ce qu'elles étaient au début.

Cependant nous verrons, au cours de ce travail, qu'avec les procédés modernes de conservation des sucS aqueux, ces transformations sont réduites au minimum, puisque les vitamines elles-mêmes sont respectées. Et l'on peut dire que, victimes pendant un certain temps d'un engouement pour les médicaments chimiques, victimes peut-être aussi d'une exagération momentanée des théories pastoriennes, les sucS aqueux et plus spécialement les sucS de fruits connaissent au contraire à l'heure actuelle, avec la notion de vitamines, un regain de faveur.

Toutes ces considérations nous ont paru suffisantes pour justifier notre travail, d'autant plus que l'emploi, jusqu'ici restreint, des sucS aqueux explique la modicité des techniques mises à la disposition du praticien pour leur analyse.

D'autre part, en raison de leur complexité chimique, il nous a paru difficile de les caractériser autrement que par un indice analytique. L'Indice d'iode, déjà utilisé pour l'étude des sucS huileux, paraissait tout indiqué comme procédé de caractérisation et comme critérium éventuel de leur valeur.

Rechercher la technique la mieux adaptée à la mesure de l'indice d'iode des sucS végétaux aqueux pour en retirer

des applications pratiques en pharmacie, tel était donc le but primitif de ce travail, et il en est resté le but essentiel.

Mais nous avons été amené au cours de cette étude à nous poser d'autres problèmes.

Avant d'appliquer la méthode choisie, il nous a paru indispensable, pour une mise au point convenable, de préciser l'action, en cours d'analyse, de certains facteurs, tels le temps de contact, la lumière, les quantités respectives de solution iodée et de suc^s mises en réaction.

De plus, comme nous songions à l'étude de suc^s commerciaux, nous avons jugé utile d'aborder le problème de la conservation des suc^s et de rechercher l'influence des divers procédés de conservation sur la valeur de l'indice d'iode.

Une autre question se posait également à nous : l'indice d'iode n'était-il pas susceptible de varier pour un même suc aqueux, suivant l'âge, l'origine et les conditions de vie du végétal ayant servi à la préparation de ce suc ?

Ce n'est qu'une fois ces conditions précisées que nous avons déterminé les valeurs respectives de l'indice d'iode pour les différents suc^s étudiés.

Enfin, nous avons recherché si la nouvelle mesure que nous proposons pour l'étude des suc^s végétaux aqueux n'était pas susceptible d'aider la recherche des falsifications et des fraudes non seulement dans les suc^s eux-mêmes, mais aussi dans la forme pharmaceutique des sirops.

*
* *

Voici le plan que nous avons adopté au cours de ces recherches :

B. — PLAN

a. — Conditions d'expériences.

- 1° Choix des végétaux et obtention des différents types de suc.
- 2° Choix d'une méthode de détermination de l'indice d'iode.
 - a) *Principes des procédés types de mesure d'indice d'iode.*
 - b) *Résultats comparatifs fournis par ces diverses méthodes.*

b. — Indice d'iode des suc végétaux aqueux.

- 1° Etude critique de la détermination de l'indice d'iode.
 - a) *Influence du temps de contact.*
 - b) *Influence des quantités de substances et de solutions mises en réaction.*
 - c) *Influence de quelques constituants chimiques des suc végétaux.*
 - d) *Influence des diverses méthodes de conservation des suc.*
- 2° Valeur de l'indice d'iode pour les suc étudiés.
 - a) *Technique.*
 - b) *Résultats.*

c. — Intérêt pharmaceutique de la détermination de l'indice d'iode chez les suc aqueux.

- 1° L'indice d'iode comme moyen de déceler les falsifications et les fraudes.
 - a) *Dans les suc pharmaceutiques*
 - b) *Dans les suc ou jus commerciaux.*
 - c) *Dans les sirops préparés à partir de suc aqueux.*
 - 2° L'indice d'iode comme moyen d'obtention de nouveaux médicaments iodés.
-

PREMIÈRE PARTIE

CONDITIONS D'EXPÉRIENCES

I. — **Choix des végétaux.** — Nous avons choisi, pour nos expériences, des suc^s végétaux qui sont ou ont été officinaux. Evidemment, ceux inscrits au Codex de 1908 étaient tout indiqués. Nous les avons étudiés et nous avons plus particulièrement fait porter nos expériences générales sur deux d'entre eux, les suc^s de citron et de cresson, soit un suc de fruits et un suc herbacé. Nous y avons ajouté le suc de « pointes d'asperges », autrefois d'usage courant, car c'est un des rares dérivés de plantes herbacées qui puisse être conservé sans altération pendant un temps relativement long : ceci nous a permis de suivre facilement la variation de l'indice d'iode depuis la filtration du produit frais jusqu'au moment où, altéré, il n'est plus utilisable.

Les suc^s de coings, framboises, mûres, groseilles, cerises, etc..., étant à la fois médicinaux et alimentaires, leur étude nous a paru intéressante, et nous verrons que la mesure de l'indice d'iode permet de dépister *les fraudes et les falsifications* commises sur ces produits commercialisés : substitution, par exemple, d'un suc de pommes à un suc de coings ; addition de cerises rouges acides, à un suc de framboises, en proportion supérieure à celle autorisée.

Nos expériences ont, enfin, porté sur une substance particulière provenant de la concrétisation avec perte de toute

fluidité du liquide cellulaire des *Fraxinus Ornus* (L.) et *Fraxinus Excelsior* (L.) : la manne.

Ce produit, bien que n'étant pas rattaché par le formulaire officiel aux sucres végétaux aqueux, présente avec ceux-ci de grandes analogies. C'est en raison de l'importance pharmaceutique de la manne que nous avons songé à l'étudier en tant que suc naturel à côté des sucres végétaux aqueux.

II. — **Obtention des sucres.** — En théorie, l'obtention des sucres comprend deux opérations : une expression et une clarification.

En pratique, le problème se complique et il importe de suivre très fidèlement les indications fournies par le Codex.

Ces indications, nous le rappelons, sont les suivantes :

a) *Préparation du suc de cresson.* — Après avoir soigneusement éliminé les feuilles tachées et jaunies (1), les racines ou radicelles, nous avons contusé les plantes, ainsi mondées, dans un mortier sec. La bouillie résultante, placée dans un linge fin, est progressivement exprimée au moyen d'une presse à main. Le jus, coloré en vert foncé, s'écoule trouble, il tient en suspension différents matériaux. Une filtration sur creuset de GOOCH, en s'aidant d'un vide léger, ou mieux sur tube d'ALLIHN, fournit rapidement un suc jaune-brun, très limpide (2) et d'excellent aspect.

Les sucres des plantes herbacées s'obtiennent, pour la plupart, de façon identique, mais il est cependant impossible de généraliser, surtout lorsque les végétaux traités sont assez pauvres en eau.

b) *Préparation des sucres de végétaux peu aqueux.* — C'est ainsi que les pointes d'asperges qui sont peu succulentes, nécessitent lors de leur contusion au mortier et au fur et à mesure de l'écrasement, l'addition d'un huitième de leur poids d'eau distillée, ceci afin de faciliter l'extraction du liquide cellu-

(1) Cette précaution indiquée par le Codex doit être respectée pour conserver toute son activité au produit. Nous montrerons cependant que dans le cas particulier du cresson, l'indice d'iode du suc, obtenu uniquement avec des feuilles jaunies, est absolument identique à celui fourni par les feuilles vertes.

(2) Nous avons substitué la filtration sur trompe à vide à la filtration au papier. Cette dernière est vraiment trop lente.

laire. Il est naturellement tenu compte de cette dilution dans le calcul de l'indice d'iode.

L'opération se poursuit, alors, suivant le processus précédent.

c) *Préparation des suc de fruits.* — L'obtention des suc de fruits est plus complexe ;

Beaucoup de fruits contiennent, en effet, une quantité souvent abondante de pectine, qui, augmentant la viscosité du suc, entrave sa filtration.

On remédie à cet inconvénient en se souvenant que la pectine est liquéfiée par certains ferments. Plusieurs procédés peuvent alors être utilisés.

1^o PROCÉDÉ PERRIER. — PERRIER préconise de laisser « fermenter les jus sur leurs enveloppes ». On obtiendrait ainsi des produits plus colorés et plus aromatiques ; mais ce procédé présente l'inconvénient de ne pouvoir être généralisé à tous les suc de fruits officinaux et commerciaux. En effet ce procédé qui, à la rigueur, peut être appliqué aux suc de citron, orange, etc..., ne nous paraît pas susceptible de convenir à la préparation des suc de groseilles, mûres, etc...

2^o PROCÉDÉ CODEX 1884. — Le formulaire de 1884 préconisait également une clarification par fermentation ; ses indications étaient les suivantes :

« Enlevez écorces et semences, exprimez les fruits ; mêlez le résidu avec de la paille de seigle hachée et lavée et soumettez à la presse. Laissez le suc se clarifier par le repos (généralement vingt-quatre heures). Filtrez et conservez ».

Les framboises, groseilles, mûres, etc..., chez lesquelles écorces et semences sont impossibles à séparer de cette façon, sont soumises à une douce chaleur : l'enveloppe des fruits éclate, le suc écoulé se clarifie, comme précédemment par le repos.

3^o PROCÉDÉ BOUTTEAUX. — BOUTTEAUX conseille un procédé de préparation des suc acides que l'on peut résumer de la sorte :

On écrase les fruits cueillis un peu avant leur maturité, afin d'éviter toute action chimique ou diastasique, on presse et on coule directement dans des bouteilles : celles-ci soi-

gneusement ficelées, sont immédiatement portées à la température de 100 degrés pendant une demi-heure.

De plus, par ce traitement, la pectine est coagulée et l'on obtient, après refroidissement, un produit parfaitement limpide.

4° PROCÉDÉ CODEX 1908. — Le Codex de 1908 conserve, pour l'obtention de la plupart des suc de fruits, la technique du formulaire de 1884. Il écarte cependant l'emploi de la fermentation dans la préparation du suc de citron, qui est très acide.

Les fruits sont pelés afin d'en séparer totalement l'écorce (les fragments d'albido collés contre le mésocarpe sont raclés au couteau). Divisés en plusieurs quartiers, les semences enlevées, les citrons sont exprimés dans un linge (1).

Cinq minutes de chauffage aux environs de 100° suffisent à clarifier le suc qui, immédiatement filtré, peut être étudié.

d) *La manne*. — Concernant la manne, le problème à résoudre était le suivant : « Rendre au produit commercial la fluidité primitive du suc cellulaire naturel d'où il dérive ».

Dans ce but, nous avons dissout la manne concrète, à froid, dans très peu d'eau distillée (quantité égale à celle de la manne traitée). C'est sur le suc artificiel ainsi obtenu, puis filtré rapidement, que nous avons fait porter nos expériences.

Les résultats tenant compte du poids de véhicule ajouté, sont rapportés au gramme de manne brute pharmaceutique.

III. — **Rendement des plantes en suc.** — Le rendement des plantes fraîches en suc est en général intéressant ; nous avons résumé en un tableau les quantités de suc obtenus à partir des substances fraîches les plus couramment employées.

(1) Lorsqu'on a affaire à un suc de coings, pommes, etc..., le fruit sera non point divisé, mais râpé, et la pulpe, ainsi obtenue, exprimée.

TABLEAU N° 1

Rendement en suc pour 1 k° de substance fraîche

PLANTES HERBACÉES			
BOURRACHE *	780 gr.	JOUBARBE	778 gr.
CHICORÉE... ..	800 »	LAITUE.....	880 »
COCHLEARIA *	788 »	OSEILLE.....	860 »
CRESSON **	830 »	POINTES D'ASPERGES *,	650 »
FRUITS			
CERISES **	550 gr.	GROSEILLES **	650 gr.
CITRONS **	350 »	MÛRES **	550 »
COING **	600 »	NERPRUN **	320 »
FRAISES.....	460 »	ORANGES.....	270 »
FRAMBOISES **.....	620 »	POMMES	? »
* Ces sucs, peu aqueux, sont obtenus avec addition d'1/8 d'eau au poids de de la plante fraîche. ** Les sucs obtenus à partir des fruits marqués de deux ** sont inscrits au Codex de 1908.			

Ce rendement intéressant aurait dû assigner un meilleur sort à cette forme médicamenteuse par trop abandonnée. Sans doute l'utilise-t-on quelques fois encore sous forme de *Robs*, mais son emploi trop rare explique la modicité des techniques mises à la disposition du praticien pour son analyse.

Nos sucs étant obtenus, voyons maintenant la méthode qui s'adaptera le mieux à notre étude.

IV. — **Choix d'une méthode de détermination de l'indice d'iode.** — Les méthodes officielles de détermination de l'indice d'iode varient avec les différents pays et même dans chaque pays avec les différentes industries qui les appliquent.

Cela provient non seulement du fait que chacune des techniques proposées par les auteurs est sujette à des critiques fondées, mais surtout que, l'indice d'iode s'étendant aujourd'hui à une foule de domaine, tel ou tel procédé se trouve mieux adapté à l'étude de tel ou tel produit.

Le nombre des méthodes actuellement employées est très grand : une vingtaine au moins ; mais, à dire vrai, le principe de nombre d'entre elles consiste simplement à modifier ou à perfectionner quelques points de détails de l'un des procédés classiques dont il s'inspire. Ces procédés types sont au nombre de six et l'on trouvera indiqué dans le tableau n° 2 les diverses méthodes qui se rapportent à chacun de ces types classiques.

TABLEAU N° 2
Méthodes de détermination de l'indice d'iode.

1) <i>Type : Méthode</i> HUBL.....	{	HUBL KLIOUTCHEWITCH WALLER BORDE ASTRUC-CANALS-SERRE.
2) <i>Type : Méthode</i> WIJS.....	{	WIJS MARSHALL ABSCHMANN HUNTER, etc...
3) <i>Type : Méthode</i> HANUS.....	{	HANUS
4) <i>Type : Méthode</i> MARGOSCHES.....	{	MARGOSCHES GAUTHER LEPAGE-SERRE, etc...
5) <i>Type : Méthode</i> ROSENMUND.....	{	ROSENMUND-KUHNHENN WINKLER KAUFFMANN PARKER-ILHINEY BROMURATION directe
6) <i>Type : Méthode calorimétrique</i>	{	STIÉPEL SOMIYA

Afin d'éviter les inconvénients que peut présenter dans les cas de recherches parallèles l'emploi de méthodes diverses de détermination; les chimistes ont maintes fois tenté l'« unification » de ces techniques; c'est ainsi que le procédé officiel en Hollande est devenu depuis 1910 celui de WIJS, tel que l'appliquent la *Pharmacopée* et le *Codex Alimentarius des Pays-Bas*. En 1927-1928, le « Conseil de l'Union internationale de la chimie pure et appliquée » recommandait d'autre part aux chimistes de tous les pays l'emploi des seules techniques de Wijs et Winkler.

Malgré cela, les méthodes choisies sont encore aujourd'hui diverses, et ceci s'explique fort bien par la variété des recherches pour lesquelles l'indice d'iode joue un rôle de plus en plus important.

Dès lors, nous nous bornerons à exposer succinctement les principes fondamentaux des méthodes types, à comparer les résultats qu'elles fournissent, appliquées aux sucres végétaux aqueux et mettant ainsi en évidence leurs avantages ou leurs inconvénients, pour le cas particulier qui nous occupe, il nous sera loisible d'en choisir une, celle que nous jugerons la meilleure parmi elles.

A. — PROCÉDÉS TYPES

DE MESURE DE L'INDICE D'IODE

1^o Méthode Hubl. — SWEITZER et LUGWITZ ont constaté, à la suite de nombreuses expériences, que l'iode est faiblement et lentement absorbé par les composés non saturés, à la température ordinaire. Ce métalloïde est plus fortement fixé à haute température, mais d'une façon très irrégulière, des réactions plus ou moins complexes intervenant.

HUBL reconnut ensuite qu'en solution alcoolique et en présence de bichlorure de mercure, l'iode se fixe sur les doubles liaisons d'une manière régulière et bien définie. On peut ainsi « déterminer le pourcentage de chlorure d'iode

absorbé par un composé non saturé » et, l'exprimant en iode (1), mesurer l'*Iodzahl*.

SERRE, qui étudiait les eaux distillées aromatiques, remplace la solution alcoolique d'halogène, préconisée par HUBL, qui, lui, travaillait sur les corps gras, par une solution aqueuse iodo-iodurée lui permettant d'opérer sur des hydrolysats (2). Le principe de la méthode reste donc identique, seul le véhicule change.

On prépare comme suit les réactifs nécessaires dans ce procédé :

1° *Liqueur active de Serre*. — Elle se compose de deux solutions :

Solution n° 1 : Iode : un gramme.

Iodure de potassium : cinq grammes.

Eau distillée : q. s. p. 100 centimètres cubes.

Solution n° 2 : Sublimé : un gramme.

Eau distillée : q. s. p. 100 centimètres cubes.

Au moment de l'emploi, on mélange parties égales de chacune d'elles.

2° *Une solution d'hyposulfite de soude* (3). — Obtenue en dissolvant environ vingt-quatre grammes de sel cristallisé dans 100 centimètres cubes d'eau distillée.

Cette solution doit être titrée d'une façon très exacte par rapport à l'iode. Voici, à cet effet, les indications fournies par VOLHARD :

Nous dissolvons dans une quantité d'eau distillée suffisante pour obtenir 1.000 centimètres cubes de solution, 3 gr. 8774 de bichromate de potassium commercial, mais pur, exactement pesé ; 20 cm³ de cette liqueur, mis au contact de 5 cm³ de solution à 10 pour 100 d'iodure de

(1) Nous insistons sur le fait que l'indice d'iode consiste initialement à fixer, non pas de l'iode, mais bien du chlorure d'iode que l'on exprime en iode.

(2) Cet auteur n'a pas obtenu par cette méthode appliquée aux eaux distillées, des résultats satisfaisants. Nous étudierons postérieurement la nouvelle technique qu'il propose.

(3) Nous insistons sur sa préparation, car cette solution est utilisée avec la même formule, par la plupart des méthodes de détermination d'indice d'iode, et notamment par le procédé LEPAGE-SERRE.

potassium et de 5 cm³ d'acide chlorhydrique au 1/10^{me}, déplacent exactement 0 gr. 2 d'iode.

Ainsi libéré, l'iode est traité par la liqueur d'hyposulfite jusqu'à décoloration.

Un calcul simple donne alors le titre exact de cet hyposulfite par rapport à l'halogène naissant.

3^o *Une solution d'iodure de potassium à 10 pour 100.* — Cette solution doit être absolument exempte d'iodate.

4^o *De l'empois d'amidon fraîchement préparé.* — La technique du dosage est celle habituellement utilisée dans les laboratoires. Nous n'y insisterons pas.

2^o **Méthode de Wijs.** — Pour WIJS, l'élément actif de la liqueur de HUBL est l'acide hypo-iodeux et non le chlorure d'iode, comme le croyait l'auteur de la méthode.

Cet acide hypo-iodeux se forme suivant les deux équations :



et c'est lui seul qui se fixe sur les liaisons éthyléniques.

Il y a donc avantage, pense le chimiste hollandais, à substituer une solution d'acide hypo-iodeux directement à la liqueur de HUBL. Mais cet acide est difficile à préparer et surtout à conserver.

WIJS tourne la difficulté en prenant du chlorure d'iode qui, en présence d'eau, fournit un mélange d'acides hypo-iodeux et chlorhydrique selon la formule :



Il suffisait, dès lors, de trouver un dissolvant du chlorure d'iode contenant suffisamment d'eau pour le décomposer et qui, d'autre part, ne soit pas oxydé par les acides formés.

L'acide acétique à 95 pour 100, remplissant toutes ces conditions, a été choisi par WIJS.

Pour nos expériences nous avons préparé ce réactif sui-

vant un processus légèrement différent de celui adopté par WIJS. Voici la technique que nous avons suivie :

Dans un litre d'acide acétique absolument exempt d'alcool (1), on dissout 12 gr. 94 d'iode métalloïdique pur (2) et bisublimé.

Après avoir prélevé 50 centimètres cubes de cette solution colorée en brun-rouge, on fait passer un courant de chlore totalement desséché jusqu'à ce que l'iode, qui, tout d'abord, lors de l'arrivée du chlore, est précipité, se soit totalement redissous. A ce moment, la liqueur, très claire, est jaune orangé.

Afin d'être certain qu'elle ne contient pas de trichlorure d'iode et pour assurer sa conservation, on ajoute alors les 50 centimètres cubes de la solution acétique, mise initialement de côté.

Ainsi préparé, ce réactif a servi à nos dosages pendant près d'un mois ; au bout de ce temps, son titre n'avait que très légèrement varié, alors que celui d'une solution préparée suivant le processus primitif de WIJS était fortement abaissé.

3^e Méthode Hanus. — HANUS préconise la substitution du bromure au chlorure d'iode ; la préparation de ce produit étant, dit-il, plus facile et sa conservation supérieure.

Cette technique est recommandée par la *Commission française pour l'unification des méthodes d'analyse des matières grasses et de leurs dérivés*. Nous avons tenu à l'expérimenter sur les sucres végétaux aqueux.

Nous avons donc pesé dans un récipient bouchant émeri (3) 4 gr. de brome et nous y avons ajouté 6 gr. 35 d'iode exactement pesés. Un léger chauffage suffit pour que la réaction soit complète et l'on obtient du bromure d'iode liquide à chaud. Par refroidissement, ce corps se solidifie ;

(1) Par addition d'une solution de bichromate potassium il ne doit pas y avoir de coloration verte.

(2) 12 gr. 94 d'iode pur sont utilisés pour préparer 1.000 cm³ de solution titrée ; dans ces 12 gr. 94 sont compris 2 o/o d'iode ajoutés à la quantité nécessaire pour avoir une liqueur N/10. De cette façon la solution demeure décimale malgré la formation inévitable d'une petite quantité d'acide iodhydrique.

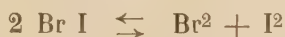
(3) Communément appelé : « Pèse-iode ».

on le dissout alors dans un demi-litre d'acide acétique cristallisable.

Le titre de ce réactif est demeuré inchangé pendant nos expériences, soit une vingtaine de jours.

DELABY et CHARONNAT reprochaient à ce procédé de fournir des valeurs variables suivant l'importance de la prise d'essai : nous avons vérifié cette remarque dès nos premières expériences, comme nous le verrons ultérieurement.

Ces auteurs donnent de ce phénomène l'explication suivante : « Les électro-affinités des deux halogènes (brome et iode) étant peu différentes, la combinaison bromure d'iode doit être peu stable et la dissociation de ce composé importante :



Le bromure d'iode se fixant mieux que l'iode et le brome, l'équilibre est généralement rompu dans le sens de la formation du bromure iodé ; mais il n'est pas impossible que le brome présent se fixe aussi, seul, et d'une manière irrégulière, et cela surtout lorsque l'on opère en milieux aqueux ».

4^o Méthode Margosches-Lepage-Serre. — Le principe de la technique de MARGOSCHES, aujourd'hui très utilisée dans l'industrie des corps gras, est basé sur la propriété que possède l'iode en solution hydroalcoolique de donner par hydrolyse un mélange d'acides hypo-iodieux et iodhydrique suivant l'équation :



C'est l'acide hypo-iodieux ainsi formé qui est fixé.

Il suffit donc, après addition d'iodate de potassium (qui libère tout l'iode de l'acide iodhydrique), de doser la quantité totale d'halogène restant en réaction pour connaître, par différence, l'iode absorbé et partant l'indice d'iode.

Cette méthode est considérée comme la plus rapide, la moins onéreuse et une des plus exactes.

Bien avant MARGOSCHES, LEPAGE (à propos des eaux distillées aromatiques) avait proposé l'emploi d'une simple solution iodo-iodurée en milieu aqueux : il pensait fixer directement l'halogène sur les produits qu'il analysait.

Cette idée est, en théorie, opposée à l'opinion de HUBL, qui prétendait que l'iode est trop peu actif pour s'ajouter à un composé organique.

Les premières expériences de LEPAGE parurent confirmer l'affirmation de HUBL : l'absorption de l'iode se faisait très lentement (plusieurs jours).

Toutefois, SERRE, utilisant une simple solution cinquantinormale (N/50) iodo-iodurée (solution de LEPAGE dont le titre a été élevé), obtint d'excellents résultats :

C'est la technique, ainsi modifiée, que nous avons étudiée comparativement aux précédentes (1).

*
**

Nous venons d'exposer le principe de quatre méthodes de prise d'indice : chacune de ces méthodes est le type d'un ensemble de techniques secondaires qui ne diffèrent guère que par des modifications de détail.

Pour chacune de ces quatre méthodes l'élément actif est différent : c'est l'ensemble iode et chlorure mercurique chez HUBL-SERRE ; c'est du chlorure d'iode chez WLS ; du bromure chez HANUS, enfin simplement de l'iode chez MARGOSCHES-LEPAGE-SERRE.

B. — RÉSULTATS COMPARATIFS FOURNIS PAR CES DIVERSES MÉTHODES CONDUISANT A LA MISE EN RELIEF DE L'UNE D'ELLES.

Toutes nos mesures ont été exécutées simultanément.

Elles ont toujours porté sur une partie aliquote d'un même échantillon de suc végétal.

Chacun de nos essais a été accompagné d'une détermination à blanc, et c'est la différence entre les résultats ainsi obtenus et ceux fournis par nos dosages qui nous a permis de calculer les divers indices pour les diverses techniques étudiées.

(1) Nous avions songé à utiliser la méthode calorimétrique de STIÉREL, dont l'intérêt est réel ; mais faute d'appareils suffisamment précis nous avons dû renoncer à ce projet, les résultats obtenus étant par trop discordants.

Agissant de la sorte, nous aurions dû, théoriquement, obtenir avec toutes les méthodes, une même constante qui aurait été caractéristique du suc analysé ; la simple lecture de nos résultats (voir tableaux n° 3) prouve qu'en pratique il n'en est pas ainsi.

TABLEAUX N° 3

A. — Suc de Pointes d'Asperges (sauvages) (1)

Méthode essayée (temps de contact : 3 h.)	Prise d'essai	$S^2 O^3 Na^2 \frac{N}{10}$ utilisé			Indice d'iode
		témoin	suc	différence	
HUBL.....	2 cc. de suc	17 cc. 7	16 cc. 1	1 cc. 6	80
WIJS... ..	2 cc. de suc	23 cc. 4	22 cc. 0	1 cc. 4	70
HANUS.....	2 cc. de suc	5 cc. 0	2 cc. 9	2 cc. 1	105
LEPAGE-SERRE	2 cc. de suc	4 cc. 4	2 cc. 7	1 cc. 7	85

B. — Suc de Pointes d'asperges (cultivées)

Méthode essayée (temps de contact : 3 h.)	Prise d'essai	$S^2 O^3 Na^2 \frac{N}{10}$ utilisé			Indice d'iode
		témoin	suc	différence	
HUBL.....	2 cc. de suc	17 cc. 7	16 cc. 3	1 cc. 4	70
WIJS.....	2 cc. de suc	23 cc. 3	22 cc. 1	1 cc. 2	60
HANUS	2 cc. de suc	4 cc. 95	3 cc. 45	1 cc. 5	75
LEPAGE-SERRE	2 cc. de suc	4 cc. 09	3 cc. 40	1 cc. 5	75

(1) Les asperges sauvages ont été récoltées dans les garigues de Frontignan et Mireval.

C. — Suc de Cerises rouges (acides).

Méthode essayée (temps de contact : 3 h.)	Prise d'essai	S ² O ³ Na ² $\frac{N}{10}$ utilisé			Indice d'iode
		témoin	suc	différence	
HUBL.....	2 cc. de suc	9 cc. 9	8 cc. 9	1 cc.	50
WIJS.	2 cc. de suc	24 cc. 4	23 cc. 1	1 cc. 3	65
HANUS.....	2 cc. de suc	4 cc. 5	3 cc. 6	0 cc. 9	45
LEPAGE-SERRE	2 cc. de suc	4 cc. 9	3 cc. 75	1 cc. 15	57

D. — Suc de Groseilles.

Méthode essayée (temps de contact : 3 h.)	Prise d'essai	S ² O ³ Na ² $\frac{N}{10}$ utilisé			Indice d'iode
		témoin	suc	différence	
HUBL.....	2 cc. de suc	10 cc. 0	8 cc. 8	1 cc. 2	30
WIJS.....	2 cc. de suc	24 cc. 3	22 cc. 9	1 cc. 4	35
HANUS.....	2 cc. de suc	4 cc. 4	3 cc. 4	1 cc. 0	25
LEPAGE-SERRE	2 cc. de suc	4 cc. 9	3 cc 7	1 cc. 2	30

E. — Suc de Citron.

Méthode essayée (temps de contact : 3 h.)	Prise d'essai	S ² O ³ Na ² $\frac{N}{10}$ utilisé			Indice d'iode
		témoin	suc	différence	
HUBL.....	2 cc. de suc	18 cc. 3	17 cc. 9	0 cc. 4	20
WIJS.....	2 cc. de suc	24 cc. 3	23 cc. 05	1 cc. 25	62
HANUS.....	2 cc. de suc	4 cc. 4	4 cc. 1	0 cc. 3	15
LEPAGE-SERRE	2 cc. de suc	4 cc. 9	4 cc. 5	0 cc. 4	20

F. — Suc de Pommes (reinettes).

Méthode essayée (temps de contact : 3 h.)	Prise d'essai	$S^2 O^3 Na^2 \frac{N}{10}$ utilisé			Indice d'iode
		témoin	suc	différence	
HUBL.....	2 cc. de suc	8 cc. 7	7 cc. 95	0 cc. 75	37
WIJS.....	2 cc. de suc	24 cc. 85	24 cc. 20	0 cc. 65	32
HANUS.....	2 cc. de suc	4 cc. 85	4 cc. 15	0 cc. 70	35
LEPAGE-SERRE	2 cc. de suc	4 cc. 0	4 cc. 0	0 cc. 90	45

G. — Manne pharmaceutique (en larmes) (1).

Méthode essayée (temps de contact : 3 h.)	Prise d'essai (en manne)	$S^2 O^3 Na^2 \frac{N}{10}$ utilisé			Indice d'iode
		témoin	suc	différence	
HUBL.	2 cc = 1 ^s .1375	12 cc. 3	11 cc. 0	1 cc. 3	114
WIJS.....	2 cc = 1 ^s .1375	24 cc. 4	23 cc. 7	0 cc. 7	61
HANUS.	2 cc = 1 ^s .1375	5 cc. 1	4 cc. 4	0 cc. 7	61
LEPAGE-SERRE	2 cc = 1 ^s .1375	4 cc. 85	3 cc. 45	1 cc. 4	123

H. — Suc de Cresson.

Méthode essayée (temps de contact : 3 h.)	Prise d'essai	$S^2 O^3 Na^2 \frac{N}{10}$ utilisé			Indice d'iode
		témoin	suc	différence	
HUBL.....	2 cc. de suc	9 cc. 9	9 cc. 3	0 cc. 6	30
WIJS.....	2 cc. de suc	23 cc. 5	22 cc. 6	0 cc. 9	45
HANUS.....	2 cc. de suc	6 cc. 2	5 cc. 6	0 cc. 6	30
LEPAGE-SERRE	2 cc. de suc	9 cc. 8	8 cc. 45	1 cc. 35	67

(1) La quantité de solution titrée d'iode fixée est rapportée, dans le calcul de l'indice, à 1 gramme de manne pharmaceutique, et non à 1 centimètre cube de suc préparé.

La lecture de ces divers tableaux nous montre que l'indice d'iode ne présente pas, pour un même suc, des valeurs identiques lorsqu'on le détermine par telle ou telle méthode. Parfois même, ces écarts entre les résultats obtenus sont considérables. C'est ainsi, par exemple, que l'indice d'iode du suc de cresson a une valeur de « 30 » lorsqu'on le détermine par la technique de HUBL, et de « 67 » si on le mesure suivant les données de LEPAGE-SERRE (soit une valeur plus de deux fois supérieure).

Le suc de citron a un indice égal à « 20 » d'après HUBL et à « 62 » d'après WIJS (soit trois fois plus élevé). Le suc de groseilles présente un indice de « 30 » lorsqu'on lui applique le procédé de HUBL et de « 25 » seulement si l'on suit les indications de HANUS.

Toutefois, il semble se dégager une certaine relation entre les indices déterminés par ces différentes méthodes et la constitution chimique des sucres. En effet, pour un même suc, les indices fournis par les procédés HUBL et LEPAGE sont à peu près identiques lorsque ce suc est acide (citrons, groseilles, cerises rouges acides). On remarque que pour chacun de ces trois sucres l'indice de WIJS est supérieur, celui de HANUS inférieur aux indices de LEPAGE et de HUBL.

Au contraire, pour les sucres de cresson ou de manne (sucres très peu acides) c'est la technique de LEPAGE qui fournit les résultats les plus élevés, et celle de HANUS les résultats les plus faibles. Cette même méthode de HANUS donne, au contraire, l'indice le plus fort pour les sucres d'asperges, cultivées ou sauvages (sucres peu acides, mais riches en saponines).

Ainsi donc nous obtenons des résultats très dissemblables suivant que nous mesurons l'indice d'iode suivant tel ou tel procédé, il nous semble toutefois que l'explication de ce phénomène doive se trouver dans le fait que chacune des techniques étudiées utilise un réactif différent et qu'elle fixe sur les mêmes constituants du suc aqueux des éléments plus ou moins actifs, en tout cas dont les affinités chimiques sont différentes : HUBL fixe du chlorure d'iode à l'état naissant et en milieu alcoolique.

Wirs fixe aussi du chlorure d'iode, mais en solution acétique (1).

HANUS met en réaction du bromure d'iode et LEPAGE seulement de l'iode.

Il faut donc, pour que l'on puisse tirer de la connaissance de l'indice d'iode des enseignements intéressants et utiles, choisir un de ces procédés : celui qui porte en lui le plus de garanties, et que seul ce procédé soit utilisé de façon à avoir des résultats comparables.

La méthode de LEPAGE, précisée par SERRE, est celle que nous proposons. En effet :

1^o Cette méthode nous a toujours donné, avec un même suc pris dans des conditions identiques, des résultats constants.

2^o Ce procédé présente l'avantage de mesurer directement l'iode fixé par le produit à étudier.

3^o Cette méthode exigeant une seule solution est très simple ; elle permet de classer l'indice d'iode parmi les déterminations chimiques faciles.

4^o Enfin son degré de précision est suffisant.

Nous nous sommes servi pour nos dosages d'une microburette qui donnait 90 gouttes au centimètre cube.

Avec un peu d'habitude, la décoloration peut être observée à une goutte près.

Le calcul d'erreur donne alors des résultats exacts à 0,55 unité près pour un indice d'iode ayant une valeur de 100.

Il faut se rappeler cependant que l'indice d'iode ne constitue pas une mesure ayant une valeur propre en elle-même, objective. Ce que l'on détermine c'est un indice, un rapport, donc quelque chose de relatif.

Nous devons par suite donner une définition rigoureuse de ce que nous entendons par « indice d'iode des sucs végétalux aqueux ».

(1) Emile ANDRÉ a montré que la nature du dissolvant avait une influence importante sur la valeur de l'indice cherché.

Et ce sera :

« *La quantité d'iode, évaluée en dixièmes de centimètre cube, de solution centi-normale, fixée par un centimètre cube de suc végétal aqueux préparé suivant les données du Codex (1) ».*

(1) Si le suc n'est pas *Codex*, il sera obtenu suivant le processus appliqué aux sucs *Codex* de même espèce (suc de fruits suc de plantes vertes etc. .).

DEUXIÈME PARTIE

INDICE D'IODE DES SUCS VÉGÉTAUX AQUEUX

Dans le chapitre précédent nous avons montré que les diverses méthodes de détermination de l'indice d'iode, appliquées aux sucres végétaux aqueux, ne donnent pas, en général, des résultats identiques, et nous nous sommes arrêté, en définitive, à une technique : celle de LEPAGE-SERRE.

Mais, de plus, pour obtenir avec différents sucres des valeurs susceptibles d'être comparées entre elles, il est indispensable d'opérer dans des conditions rigoureusement constantes.

Nous étudierons dans ce chapitre les facteurs qui entraînent une variation de cet indice afin d'adapter le procédé LEPAGE-SERRE aux sucres végétaux aqueux (1).

(1) Ici nous envisageons exclusivement les facteurs relatifs aux conditions d'expériences, mais il ne faut pas oublier que d'autres facteurs (internes) inhérents à la structure et à la physiologie de la plante, influent sur la valeur de l'indice d'iode. Nous en étudierons quelques-uns dans un paragraphe spécial.

A. — FACTEURS ENTRAINANT UNE VARIATION
DE L'INDICE D'IODE
AU MOMENT DE L'EXPÉRIENCE

1^o Influence du temps de contact. — Dans le cas particulier des sucres végétaux comme dans la plupart des cas, l'indice d'iode consiste en une fixation d'halogène par addition, substitution ou réaction ; or, ces opérations ne sont jamais instantanées et leur durée dépend de la nature même des éléments auxquels l'iode s'additionne, se substitue ou encore avec lesquels il réagit. Nous avons montré que l'indice d'iode de certains sucres augmente encore après dix jours de contact. Mais surtout, fait important, il ressort de nos expériences que la variation de l'indice d'iode en fonction du « temps de contact » est pour chaque suc suffisamment régulière pour *qu'elle puisse, concurremment à la valeur de l'indice lui-même, servir à la caractérisation des sucres.*

Ceci présente un intérêt réel lorsqu'il s'agit de différencier deux sucres dont les indices sont très voisins, par exemple ceux de groseilles et de cerises rouges, de pommes et de poires, de pommes et de raisins.

Nous avons groupé en plusieurs tableaux les variations de l'indice d'iode des principaux sucres aqueux en fonction du temps de contact (Voir p. 35 et suivantes).

Nous avons également étudié la fixation de l'iode par une solution de tanin à l'alcool choisie comme « suc artificiel » pouvant servir d'élément de comparaison. Nous obtenons de la sorte une indication qui, bien qu'arbitraire, présente l'avantage de fournir un repère autour duquel se groupent les variations de l'indice d'iode des différents sucres aqueux.

Les sucres végétaux renfermant à côté des matières tanniques d'autres éléments constitutifs susceptibles de fixer de l'iode, les variations de leur indice en fonction du temps de contact fourniront des « courbes » qui ne seront *évidemment pas comparables à celle obtenue avec un seul élément pur : le tanin.* Néanmoins, ce repère nous permettra de tirer quelques conclusions utiles. Il nous permettra en particulier d'entrevoir l'importance comparée des matières tanniques, de l'acidité, des glucides, etc..., sur la fixation de l'iode, et peut-être même d'en retirer une idée générale sur la constitution élémentaire des différents sucres étudiés.

TABLEAUX N° 4

Variation de l'indice d'iode des suc en fonction
du " temps de contact "

1. *Solution étalon :*

SOLUTION DE TANIN A 0 gr., 1 %

Prise d'essai : 4 cm³ de solution à 0.1 o/o, soit 0 gr., 004 de tanin

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm ³ :	1.1	1.2	1.4	1.45	1.45	1.50	1.60	1.65	1.8	2.1	2.1	2.4
Indice d'iode :	27	30	35	36	36	37	40	41	45	52	52	60

2. *Sucs de plantes vertes :*

a) SUC DE CRESSON

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr., 0144.

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm ³ :	1.4	1.5	1.7	1.8	2.1	2.5	2.7	2.8	3.0	3.5	3.5	4.1
Indice d'iode :	35	37	42	45	52	62	67	70	75	80	87	102

b) SUC DE POINTES D'ASPERGES (cultivées)

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr., 0974.

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm ³ :	2.2	2.4	2.5	2.6	2.8	2.9	3.0	3.4	4.0	4.6	6.2	6.8
Indice d'iode :	55	60	62	65	70	72	75	85	100	115	155	170

3. Suc de fruits :

a) SUC DE CITRON

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 1496.

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm ³ :	0 30	0 35	0.40	0.50	0.60	0.80	0.80	0.80	0 85	0.85	0.90	0.95
Indice d'iode :	7	8	10	12	15	20	20	20	21	21	22	23

b) SUC DE PAMPLEMOUSSE (de Jaffa)

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 1656

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm ³ :	0.90	1	1.2	1.3	1.4	1.6	1.7	1.8	2.7	3.0	4 3	4 6
Indice d'iode :	22	25	30	32	35	40	42	45	67	75	107	115

c) SUC D'ORANGE

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 2412

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm ³ :	1.0	1.2	1.4	1.5	1.6	1.8	1.9	2.1	3.0	3.5	4.5	5.0
Indice d'iode :	25	30	35	37	40	45	47	52	75	87	112	125

d) SUC DE CERISES NOIRES

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 3220

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/4 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
Iode fixé en cm³ :	0 6	1 0	1 2	1 3	1 4	1 8	2 0	2 5	3 6	3 9	5 0	6 4
Indice d'iode :	15	25	30	32	35	45	50	62	90	97	112	125

e) SUC DE CERISES ROUGES (acides).

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 1819

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
Iode fixe en cm³ :	0 7	1 1	1 3	1 45	1 6	2 0	2 3	2 5	3 2	3 6	4 2	7 2
Indice d'iode :	17	22	32	36	40	50	57	62	80	90	105	180

f) SUC DE GROSEILLES

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 3 gr, 7552

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
Iode fixé en cm³ :	0 7	0 9	1 0	1 1	1 15	1 2	1 2	1 4	1 8	1 9	2 1	3 0
Indice d'iode :	17	22	25	27	28	30	30	35	45	47	52	75

g) SUC DE FRAMBOISES

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 1721.

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
Iode fixé en cm ³ :	1 4	4.5	1.6	4.6	1.7	1 8	1.85	1.9	3 1	3.8	4.2	5.5
Indice d'Iode :	35	37	40	40	42	45	46	47	77	95	105	137

h) SUC DE MÛRES

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 4213.

Temrs de contact :	5'	1.4 h	4/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm ³ :	2 2	2 45	2.9	3.05	3 3	3 7	4.0	4.6	6.0	7 2	8.1	10.8
Indice d'Iode :	55	61	72	76	82	92	100	115	150	180	202	270

i) SUC DE RAISINS (blancs)

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 1387.

Temps de contact :	5'	1,4 h	4/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
Iode fixé en cm ³ :	2.20	0.30	0.40	0.60	0.80	1.2	1.6	1.8	2.1	3.2	4.4	5.3
Indice d'Iode :	5	7	10	15	20	30	40	45	52	80	110	132

j) SUC DE PÊCHES

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 1497.

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm ³ :	0.2	0.4	0.6	0.6	0.7	0.9	1.0	1.0	1.8	2.3	2.8	3.7
Indice d'iode :	5	10	15	15	17	22	25	25	45	57	70	92

k) SUC DE POMMES (reinettes)

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 000.

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm ³ :	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.7	1.8	2.3	3.5	4.4	6.5	8.5
Indice d'iode :	27	30	32	35	37	42	45	57	87	110	162	212

l) SUC DE POIRES (Beurré-Giffard)

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 275.

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm ³ :	0.40	0.45	0.55	0.75	0.95	1.35	1.65	1.85	3.05	4.5	5.5	6.3
Indice d'iode :	10	11	13	18	23	33	47	46	76	112	137	157

m) SUC DE COINGS

Prise d'essai : 4 cm³ de suc = 4 gr, 328.

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours
Iode fixé en cm³ :	1.25	1.35	1.45	1.6	1.8	2.3	2.4	2.5	3.6	4.1	4.5	5
Indice d'iode :	31	33	36	40	45	57	60	62	90	102	112	125

n) MANNE (en larmes)

Prise d'essai : 4 cm³ de suc préparé = 2 gr, 275 de manne brute.

Temps de contact :	5'	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	2 h	3 h	4 h	1 jour	2 jours	3 jours	7 jours
Iode fixé en cm³ :	1.1	1.55	1.70	1.80	2.0	2.80	2.80	3.0	4.0	6.2	6.4	7.3
Indice d'iode :	48	68	74	79	87	123	123	131	175	272	281	320

Les résultats consignés dans les tableaux ci-dessus peuvent être interprétés par des graphiques :

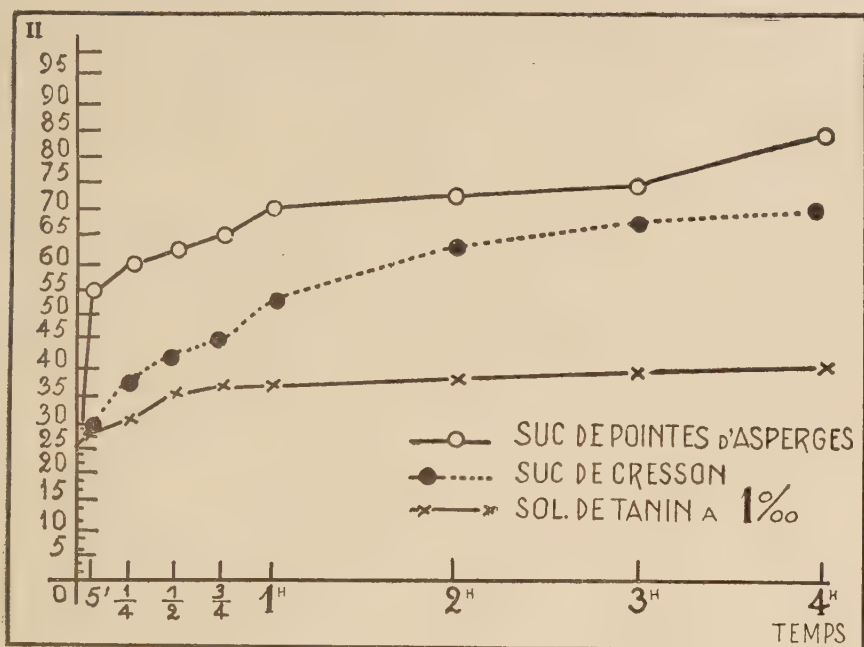
L'allure de chacune des courbes obtenues est caractéristique du suc correspondant et l'examen comparé de ces graphiques met en évidence que certains suc fixent presque instantanément la totalité de l'iode qui est susceptible de se combiner à eux (le suc de framboises par exemple). D'autres, au contraire, présentent après cinq minutes de contact un indice très faible, mais qui s'élève régulièrement pour devenir, après quatre heures de contact, huit fois supérieur à ce qu'il était au début de l'expérience (suc de raisins).

Enfin, il est des suc chez lesquels la courbe de fixation de l'iode en fonction du temps de contact reste toujours fortement ascendante (suc de mûres).

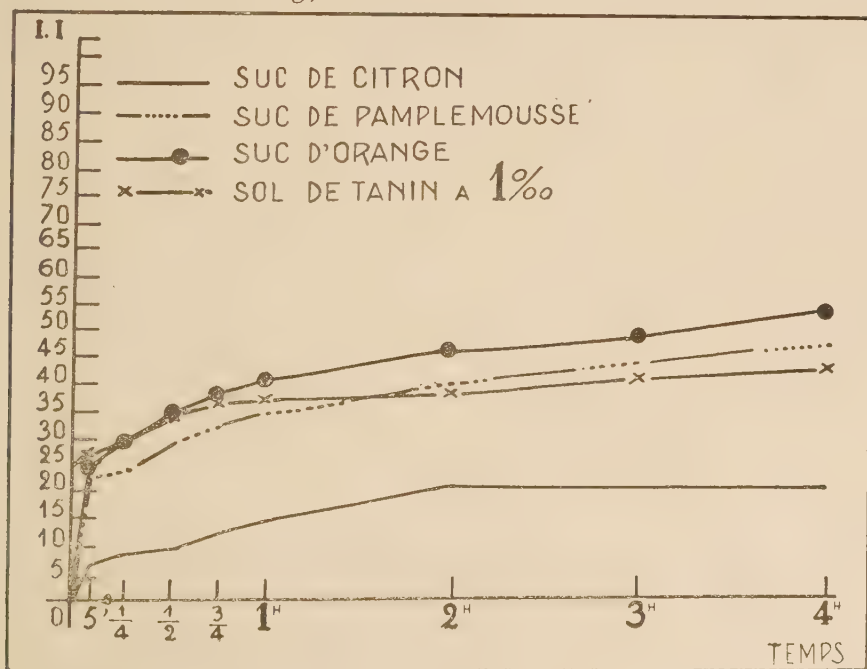
Voici groupés en cinq graphiques les résultats que nos expériences ont fournis.

Variations de l'indice d'iode des sucres en fonction du temps de contact

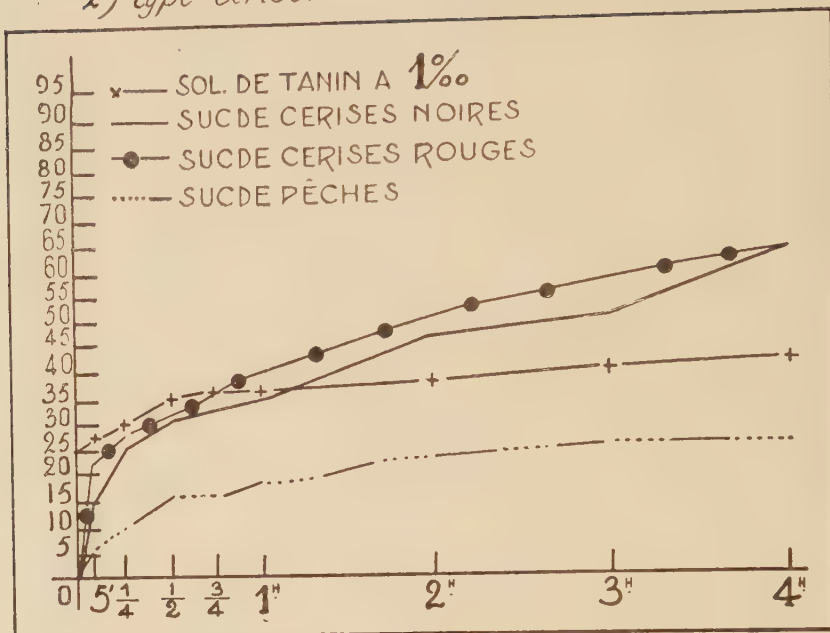
a) Sucres de plantes vertes.



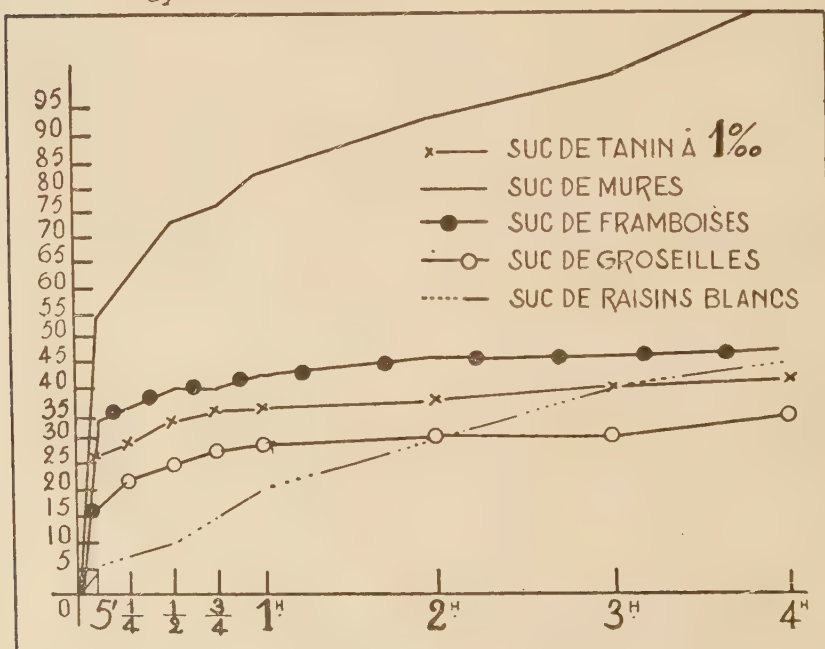
b) Suc de fruits.
1) Type citron.



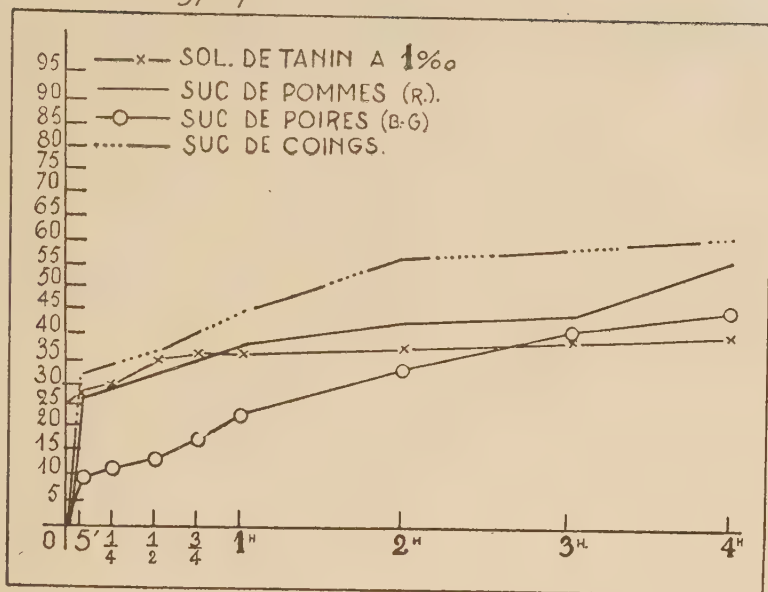
2) *type cerise.*



3) *type framboise.*



4) type pomme



Nous nous sommes demandé si la courbe de fixation de l'iode par les sucres végétaux, en fonction du temps de contact, passait, à un moment donné de sa course, par le point « zéro » de l'axe des ordonnées.

Voici les expériences que nous avons réalisées dans ce but :

EXPÉRIENCE I. — a) On introduit dans un flacon 5 cm³ de liqueur décimale d'iode, puis 4 cm³ de solution de tanin à 1 gr. pour 1.000.

Après cinq minutes de contact, on ajoute deux gouttes d'empois d'amidon.

Le mélange bleuit.

On dose alors l'halogène en excès au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude strictement N/10.

Il faut exactement 1 cm³ 1 de cette solution pour décolorer le mélange.

b) Faisons maintenant l'opération inverse :

On introduit dans un même flacon 5 cm³ de liqueur décimale d'iode et on y verse (5 cm³ — 1 cm³, 1), soit 3 cm³, 9

d'hyposulfite N/10 et deux gouttes d'empois d'amidon, le mélange bleuit. On ajoute aussitôt 4 cm³ de la solution de tanin précédente. La coloration bleue disparaît presque immédiatement.

c) Cette expérience prouve :

1° Que la solution de tanin considérée fixe instantanément 1 cm³ à 1 cm³, 1 de liqueur iodée :

2° Que la courbe de fixation de l'iode par le tanin (fig. 1 à 5) en fonction du « temps de contact » coupe l'axe des ordonnées en un point qui correspond à un indice voisin de 25.

EXPÉRIENCE II. — Renouvelons cette expérience, mais en remplaçant la solution de tanin à 1 pour 1.000 par une égale quantité de suc végétal aqueux, de cresson par exemple :

a') 4 cm³ de suc de cresson fixent en cinq minutes 1 cm³, 4 de liqueur iodée N/10.

b') Si, maintenant, à 5 cm³ de réactif iodé nous ajoutons 3 cm³, 6 d'hyposulfite de soude N/10, deux gouttes d'empois d'amidon et immédiatement 4 cm³ de suc de cresson, la coloration bleue non seulement ne disparaît pas instantanément comme dans le cas précédent, mais il faut quinze minutes pour que la réaction s'accomplisse.

c') Nous pouvons, semble-t-il, conclure de cette expérience :

1° Que le tanin ne constitue pas l'élément exclusif qui, chez les sucres végétaux, fixe l'iode ;

2° Que la courbe de fixation de l'iode par les sucres végétaux en fonction du « temps de contact » ne coupe pas l'axe des ordonnées, mais passe par le point « zéro ».

2° Influence de la lumière. — L'action de la lumière est très nette. Trois déterminations d'indice d'iode faites simultanément (les flacons ayant été maintenus à la température du laboratoire et, pendant le même temps de contact de trois heures, dans un cas à l'obscurité, dans un deuxième cas en plein jour ; la troisième expérience ayant eu lieu

en plein soleil) fournissent des valeurs qui s'élèvent légèrement à mesure que l'intensité lumineuse augmente.

Nous avons réuni en un tableau les résultats obtenus.

TABLEAU N° 5

**Influence de la lumière sur l'indice d'iode
des sucres végétaux**

SUCS	DATES D'ANALYSE	CONTACT	Indice d'Iode		
			obscurité	lumière du jour	plein soleil
Citron	24.4.37	3 heures	20	22	22
Cresson	28.5.35	3 —	67	68	70
Cerises rouges	15.5.37	3 —	57	57	58
Groseilles	9.7.37	3 —	30	30	32
Framboises	6.7.37	3 —	46	47	47
Pommes	22.6.37	3 —	45	45	45
Poires	28.6.37	3 —	41	41	42
Manne	8.5.37	3 —	123	123	125

MARCILLE, étudiant les essences aromatiques, avait noté que « l'influence exercée par l'action de la lumière pendant le dosage pouvait apporter dans la détermination de l'indice d'iode des différences atteignant parfois 40 pour 100 ».

Il avait, en outre, remarqué que ces différences ne se manifestaient pas toujours dans le même sens suivant les essences.

Nous ne pensons pas que cette dernière remarque soit applicable aux sucres végétaux aqueux. En effet, nous avons toujours obtenu des indices supérieurs par exposition des

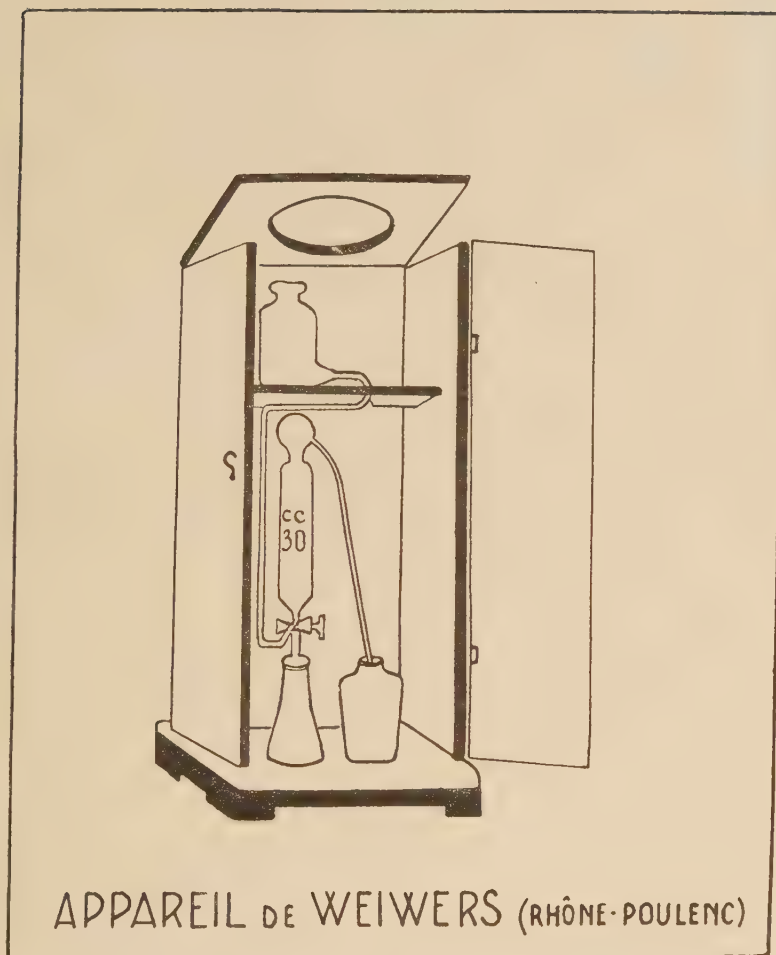
flacons au soleil et cependant nous reconnaissons que les différences ne sont pas très grandes. Dans un cas (pommes reinettes), l'indice est resté identique ; jamais il n'a été inférieur à celui mesuré dans des flacons conservés à l'obscurité.

Cependant il paraît rationnel, si l'on veut avoir des résultats comparables, de suivre la précaution indiquée par certains auteurs, en particulier pour les huiles, et de maintenir, lors de la détermination de l'indice d'iode des suc végétaux aqueux, les flacons à l'obscurité pendant la période de contact.

C'est, du reste, là une des raisons principales (1) pour lesquelles les laboratoires spécialisés utilisent l'appareil de WEIWEERS qui permet une détermination automatique de l'indice d'iode.

Afin d'éviter l'action de la lumière sur la liqueur titrée, l'appareil tout entier se trouve enfermé dans une boîte en bois formant armoire. Pour plus de commodité, cette boîte est munie, en dehors de la porte latérale, d'un couvercle s'ouvrant à la partie supérieure et par lequel se fait le remplissage du récipient. L'appareil proprement dit est en verre foncé et il consiste en un flacon réservoir d'une contenance de deux litres, muni d'une tubulure inférieure qui communique par l'intermédiaire d'un tube souple avec la pipette, jaugée exactement à 30 cm³. Cette pipette possède un robinet à deux voies pour lui permettre d'être en communication avec le réservoir supérieur et avec une fiole conique contenant le corps gras ou le suc végétal aqueux dont on veut déterminer l'indice d'iode (voir figure).

(1) L'appareil de WEIWEERS évite également le désagrément de l'aspiration d'une solution iodée, aspiration qui lorsqu'elle se reproduit plusieurs fois par jour, provoque dans la bouche de l'opérateur une irritation très désagréable : carie des dents, gengivisme, etc...



3° Influence des quantités de solution iodée et de sucres mises en réaction. — Pour la détermination de l'indice d'iode des huiles, le Codex français indique des proportions de substance et de solution iodée variables suivant la nature du corps gras à analyser. Certains chimistes ont même constitué des tables indiquant la prise d'essai à faire pour chacun des produits envisagés (1).

HUERRE prétend, au contraire, que « si la quantité d'iode fixée par les corps gras, lorsque les proportions de réactifs

(1) Tourbine : Masbob. Jirov. Delo. n° 1 ; p. 55-62, janvier 1931.

TABLEAU N° 6

« Influence des quantités de solution iodée et de sucs
mises en réaction ».

Suc essayé	Réactif iodé	Suc végétal	Iode absorbé	Indice d'iode
CRESSON	5 cc	1 cc	0 cc 66	66
	5 cc	2 cc	1 cc 35	67
	5 cc	3 cc	1 cc 99	66
	5 cc	4 cc	2 cc 70	67
	5 cc	5 cc	3 cc 40	68
CRESSON	5 cc	4 cc	2.70	67
	10 cc	4 cc	2.70	67
	15 cc	4 cc	2.70	67
	20 cc	4 cc	2.75	68
	25 cc	4 cc	2.77	69
CITRON	5 cc	1 cc	0.20	20
	5 cc	2 cc	0.40	20
	5 cc	3 cc	0.62	20
	5 cc	4 cc	0.80	20
	5 cc	5 cc	1.05	21
CITRON	5 cc	4 cc	0.80	20
	10 cc	4 cc	0.80	20
	15 cc	4 cc	0.80	20
	20 cc	4 cc	0.85	20
	25 cc	4 cc	0.85	20

varient, n'est pas rigoureusement la même, les valeurs en sont cependant très voisines ».

Nous avons étendu les travaux de HUERRE aux sucres végétaux aqueux et nous avons fait agir d'une part le même volume de réactif iodé sur des quantités variables de suc végétal, d'autre part des volumes différents de solution iodée sur la même quantité de suc aqueux.

On trouvera dans le tableau n° 6, page 48, les résultats que nous avons obtenus. Ils nous montrent que :

1° On peut faire varier la quantité de suc aqueux à analyser sans que le résultat final n'en soit influencé (1).

2° Pour une même prise d'essai, la proportion d'iode fixée n'augmente pas quand la quantité d'halogène mise en œuvre est accrue, pourvu toutefois que l'on opère dans des intervalles assez rapprochés.

B. — LE PROCÉDÉ LEPAGE-SERRE APPLIQUÉ AUX SUCS VÉGÉTAUX AQUEUX

1° *Technique.* — Cherchant à préciser les conditions d'expériences permettant une détermination correcte de l'indice d'iode par le procédé LEPAGE, nous avons pu montrer jusqu'ici que :

1° La détermination de l'indice d'iode des sucres aqueux végétaux exige le maintien des flacons à l'obscurité durant le contact.

2° Les quantités de suc et de solution iodée mises en réaction n'ont aucune influence sur le résultat final.

3° L'indice d'iode est fonction de la durée de l'opération. Toutefois, il nous est apparu qu'après trois heures de contact la quantité d'halogène fixée augmente moins régulièrement. Aussi avons-nous choisi cette durée de TROIS HEURES comme temps de contact.

(1) Le procédé HANUS, au contraire, fournit des indices variables suivant l'importance de la prise d'essai.

C'est en tenant compte des résultats précédents que nous avons adopté le mode opératoire qui suit :

Dans un flacon de 300 cm³ bouchant émeri, introduire successivement 10 cm³ d'une solution iodée décimale, 100 cm³ d'eau distillée et 4 cm³ de suc à analyser.

Dans un deuxième flacon identique au précédent et servant de témoin, placer également 10 cm³ de la liqueur iodée et 100 cm³ d'eau.

Abandonner pendant trois heures à l'obscurité, dans un endroit frais.

Titrer ensuite l'excès d'halogène au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude N/10 en ajoutant deux à trois gouttes d'empois d'amidon vers la fin de la décoloration.

soit « n » le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite versé dans le flacon n° 1,

et soit « n' » le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite versé dans le flacon n° 2.

L'indice d'iode du suc est donné par la formule :

$$\text{I. J.} = \frac{(n' - n) \times 10 \times 10}{4}$$

2° *Résultats.* — Voici pour quelques sucres les valeurs que nous avons obtenues (Voir tableau 7, page 51).

Ainsi donc, le tableau précédent met en évidence que les sucres de citron, de groseilles et de pêches sont ceux dont l'indice est le plus faible. Les indices les plus élevés étant fournis par les sucres de nerprun et de mûres (ceci est fort intéressant et nous aurons à y revenir lors de l'étude des « applications de l'indice d'iode »).

TABLEAU N° 7

Indice d'iode de quelques sucs végétaux aqueux (1).

Suc de citron	20	Suc de cerises noires	50
Suc de pêches	25	Suc de cerises rouges	57
Suc de groseilles	30	Suc de coings	60
Suc de raisins blancs	40	Suc de cresson	67
Suc de raisins noirs	41	Sucs d'asperges cultivées	75
Suc de poires	41	Suc d'asperges sauvages	85
Suc de pamplemousse	42	Suc de mûres	100
Suc de Pommes	45	Manne	123
Suc de framboises	46	Suc de nerprun	200
Suc d'orange	47		

(1) Les plantes et fruits utilisés ont été récoltés aux endroits suivants :

Cresson	{	VILLENEUVE (bords de la Mosson).
	{	FRONTIGNAN.
	{	GRENOBLE (Isère).
Asperges sauvages	:	GARIGUES de FRONTIGNAN et MIREVAL.
Mûres	:	SAINT-PAUL-TROIS-CHATEAUX (Drôme).
Groseilles	{	GRABELS (Hér.) « Campagne de M. le D ^r THIÉRON ».
	{	SAINT-PIERRE-DE-CHARTREUSE (Isère).
Framboises	:	COL DU COQ « Massif de Chartreuse » (Isère).
Raisins {	Blancs	{
	Noirs	{
		SÈTE « Campagne le Val'on ».
Cerises — Poires	{	AGDE (Hérault) « Campagne de M. CASTAN ».
Pommes — Pêches	{	
Nerprun	:	JARDIN DES PLANTES — MONTPELLIER.

C. — RELATIONS

ENTRE LES PRINCIPAUX CONSTITUANTS CHIMIQUES
DES SUCS ET LEUR INDICE D'IODE

Les plantes empruntent à l'atmosphère et au sol de l'eau, du gaz carbonique et des matières minérales. Ces éléments sont plus ou moins transformés par les cellules en prin-

cipes immédiats de la substance végétale elle-même ; des réactions multiples et diverses s'opèrent au sein de ce milieu vivant.

Or, le suc que nous extrayons des plantes et que nous cherchons à utiliser pour des raisons thérapeutiques n'est autre que la résultante de cette activité ayant pour corollaire la vie du végétal.

La composition chimique des sucres est donc celle d'une substance vivante, compte tenu des réactions et des transformations qui se produisent lors de l'extraction du liquide cellulaire et des manipulations qui l'amènent à l'état de « suc Codex ».

Nous pouvons dans le cas qui nous occupe schématiser grossièrement la composition générale des sucres de la manière suivante :

1^o *Principes fondamentaux :*

1^o Eau

2^o Acides organiques.....

3^o Tanins (mixtes)

4^o Matières minérales.....

5^o Sucres.....

Malique

Citrique

Tartrique, etc...

Sels de K. P.

Sels de Ca.

Glucose

Levulose

Saccharose, etc...

2^o *Principes secondaires (1) :*

Matières albuminoïdiques

Matières pectiques et mucilagineuses

Matières colorantes

3^o *Principes spéciaux :*

Substances aromatiques.....

Glucosides

Vitamines — B — C —

Esters

Essences, etc...

Lors de son évolution normale, le végétal vivant voit sa teneur en eau s'élever et s'abaisser suivant un rythme sai-

(1) Ces principes sont considérés comme « secondaires » uniquement par ce que nous nous plaçons au point de vue « Indice d'iode ». Nous n'envisageons ici, ni leur importance dans la vie cellulaire, ni leur intérêt chimique.

sonnier et complexe. De même, la teneur des tissus en substances minérales ou en substances organiques : glucides, acides, tanins, matières azotées, etc..., subit des variations incessantes en rapport avec la saison, le climat et d'autres facteurs sur lesquels nous ne pouvons insister ici.

La composition chimique de la plante varie donc sans cesse.

Quelle est par suite l'influence de la variation de ces constituants cellulaires sur l'indice d'iode des suc ?

Tel est le problème que nous nous sommes posé sans avoir pourtant la prétention de le résoudre.

I. — Influence de la teneur en eau du suc sur son indice d'iode

Technique. — Pour déterminer la teneur en eau d'un suc végétal, nous avons calculé la différence entre le poids de 10 cm³ du produit fraîchement préparé et celui de la substance résiduelle provenant de sa dessiccation à l'étude électrique à 97°-98°, jusqu'à poids constant.

48 à 56 heures ont été, en général, nécessaires ; nous avons dû parfois laisser nos suc s à l'étude jusqu'à 72 heures.

Résultats. — Nous avons d'abord expérimenté sur les suc s d'une plante : le cresson, dont la teneur en eau variait par suite d'une évolution biologique particulière (1), puis nous avons étendu nos dosages à des suc s de fruits d'espèces identiques, mais de variétés différentes, cueillis à un même stade de maturité — suc s de poires, — nous y avons ajouté l'étude comparative de la manne en larmes et en sortes. Les résultats rapportés à 100 grammes de suc végétal sont consignés dans un tableau page 54.

Ces résultats semblent nous montrer que, d'une façon générale, pour un même suc végétal, l'indice d'iode s'élève lorsque la matière sèche augmente, c'est-à-dire varie en raison inverse de la teneur en eau du suc, mais d'une façon qui n'est nullement régulière.

(1) Nous avons suivi cette plante pendant sa période de floraison. (Voir page 69.)

TABLEAU N° 8

Variation de l'indice d'iode en fonction des variations de la teneur en eau des suc.

SUCS	Dates des expériences	Eau % gr.	Mat. sèc. % ^g desuc	Indice d'iode	Rapport de l'indice d'iode à la mat. sèc.
CRESSON	2/6/37	96.90	3.1	70	22.5
	11/6/37	97.35	2.65	67	25.3
	23/6/37	97.33	2.67	65	24.3
	29/6/37	97.69	2.31	57	24.8
MANNE (larmes)	25/6/37	12.85	87.15	123	1.4
MANNE (sortes)	25/6/37	13.24	86.76	118	1.3
POIRES ST-JEAN	23/6/37	90.65	9.35	41	4.4
— St-Jean Doré...	5/7 37	85.51	14.49	47	3.2
— St-Jean.....	2/7/37	89.55	10.45	41	3.9
— Beurré Giffar (F) (1)	28/6/37	89.70	10.3	41	4.0
— Beurré Giffar (A)	30/6/37	88.38	11.17	45	4.0

(1) BEURRÉ-GIFFAR (F) signifie : variété Beurré-Giffar de France.

— — (A) — — — d'Amérique.

A première vue, ceci n'a rien, semble-t-il, qui doive nous surprendre, la matière sèche étant plus abondante, il y a certainement un pourcentage plus élevé d'acides, de tanins ou de corps susceptibles de fixer l'iode, aussi *avons-nous pensé exprimer directement l'indice d'iode en fonction de la matière sèche des suc végétaux*, mais en étendant nos expériences à une plus grande diversité de végétaux, nous sommes rendu compte que la spécificité des éléments

entrant dans la constitution de la matière sèche a seule une valeur. En effet, certains suc, de pêches, de citrons ont un indice d'iode faible ; d'autre au contraire, celui de cresson par exemple, donne une petite quantité de matière sèche, mais présente un indice assez conséquent.

Voici du reste quelques résultats de ces expériences :

TABLEAU N° 9

Variation de l'indice d'iode en fonction de la teneur en eau des suc.

Sucs	Dates des expériences	Eau % gr.	Mat. sèc. % gr.	Indice d'iode	Rapport de l'indice d'iode à la Mat sèc..
CRESSON.....	28/5 37	97.17	2.83	67	23.8
ASPERGES	26, 6/37	96.91	3.09	75	24 2
CITRON.....	2/6/37	93.42	6.58	20	3.0
PAMPLEMOUSSE.....	5/6/37	92.61	7.39	42	5.7
ORANGE.....	6/7/37	87.89	12.11	47	3.9
CERISES NOIRES.....	5, 6 37	88.79	11.204	50	4.4
CERISES ROUGES....	5/6/37	89.57	10.43	57	5.5
GROSEILLES.....	2, 6. 37	91.93	8.07	30	3.7
PÊCHES.....	9/6.37	91.43	8.57	25	2.9
POMMES REINETTES..	22/6/37	88.66	13.34	45	3.4
POMMES CANADA ...	9/6/37	87.41	12.59	45	3.5
POIRES B. Gif. (F)..	28/6 37	89.7	10.3	41	4.0

Ce tableau paraît indiquer, et nous pouvons donc l'admettre en conclusion, que lorsque la teneur en eau d'un même suc végétal se trouve abaissée par suite des conditions climatiques ou biologiques, l'indice d'iode s'élève légèrement.

Mais nous insistons et répétons que, d'une façon générale, c'est la qualité des éléments constitutifs de la matière sèche et non leur quantité qui règle la valeur de cet indice.

2° Influence de l'acidité du suc sur son indice d'iode

La réaction du suc végétal est généralement acide en raison de la présence d'acides organiques provenant pour la plupart de l'oxydation incomplète des glucides et accessoirement des corps gras et de certains protides.

Il est dès lors bien évident que les variations de l'activité cellulaire ont une répercussion importante sur la formation des acides organiques de ces végétaux.

Notre but n'a pas été de suivre les variations des acides dans les sucres aqueux, mais de rechercher les relations entre les fluctuations de ces éléments et celles de l'indice d'iode des sucres végétaux aqueux ; nous avons donc déterminé « l'acidité relative due aux acides libres et demi-combinés », c'est-à-dire le titre acidimétrique du suc envisagé.

Technique. — Nous avons utilisé la méthode mise au point par A. ASTRUC et adoptée pour les sucres végétaux par J. GIROUX : « Dans un vase d'Erlenmeyer, on verse environ 50 cm³ d'eau distillée qu'on neutralise en présence de phthaléine du phénol par une, rarement deux, goutte de KOH N/50. On ajoute alors 1 cm³ de suc et l'on détermine son acidité au moyen de la solution cinquantinormale de potasse ».

Les résultats mesurés en centimètres cubes de solution alcaline sont exprimés en grammes d'acide acétique par 100 cm³ de suc.

Nous avons d'abord suivi les évolutions simultanées de l'acidité et de l'indice d'iode du suc pendant la maturité de deux fruits : groseilles et poires.

TABLEAU N° 10

**Variations simultanées de l'indice d'iode et de l'acidité
lors de la maturation des fruits.**

SUCS	DATES des expériences	ACIDITÉ en gr. d'ac. acétique % cc. de suc	INDICE D'IODE
GROSEILLES (1)	2/6/37	7.86	137
	4/6/37	5.13	100
	7/6/37	4.65	75
	9/6/37	3.32	45
	11/6/37	2.328	30
POIRES ST-JEAN (2)	26 6/37	0.452	46
	30 6/37	0.391	45
	2 7/37	0.300	41

(1) Cucillies à GRABELS (Hérault). — Jardin de M. le docteur THÉRON.

(2) Cucillies à AGDE (Hérault). — Campagne de M. CASTAN.

Il apparaît d'après ces premières données que la valeur de l'indice d'iode s'abaisse, chez un même suc, parallèlement à son acidité lors de la maturation du fruit.

Nous avons étendu nos expériences à un plus grand nombre de produits, mais sans toutefois nous attacher à suivre les variations de l'acidité avec la maturation. Les résultats sont groupés en un tableau, page 58 :

Ces résultats un peu discordants nous montrent qu'il faut se garder de généraliser. Si nous avons pu montrer un rapport entre la valeur de l'indice d'iode et le degré de maturité de certains fruits, nous ne pouvons le faire con-

TABLEAU N° 11

Variation de l'indice d'iode en fonction de l'acidité
des sucs

SUCS	DATES des expériences	ACIDITÉ °/o gr. d'ac. acétique	INDICE D'IODE
	11 6 37	0.096	67
CRESSON.....	23.6.37	0.096	65
	29.6.37	0.072	57
ASPERGES.....	26.6.37	0.24	75
	24 6.37	6.864	20
CITRON.....	1.7 37	6 00	20
PAMPLEMOUSSE.....	5.7.37	1 224	42
ORANGE.....	6 7.37	0.864	47
CERISES NOIRES.....	5.6.37	0.420	50
CERISES ROUGES.....	5.6.37	0.924	57
GROSEILLES.....	11.6 37	2.328	30
PÊCHES.	9.6 37	0 42	25
POMMES (Canada).....	9.6.37	0.216	45
POMMES REINETTES... ..	22.6.37	0 204	45
POIRES St-Jean Doré (sauvage)	26 6.37	0.564	47
POIRE ^s B. Gif. (A).....	30 .637	0.180	45
POIRES St-JEAN.. . . .	2.7.37	0.300	41
POIRES B. Gif. (F).....	28.6.37	0.384	41
POIRES St-Jean Doré (cultivées)	5.7 37	0 264	47

cernant la seule influence de l'acidité sur la valeur de l'indice d'iode des suc. En effet certains d'entre eux, tels ceux de citron ou de groseilles, ont une acidité très forte pour un indice très faible. Ceci n'a rien qui doive nous étonner, en particulier pour le suc de citron très riche en acide citrique, qui est un acide sans double liaison.

D'autres ont, à la fois, indice et acidité peu élevés (pêches). Enfin, il en est qui ont un indice important alors que leur acidité est minime (cresson par exemple).

A notre avis, l'explication en serait la même que celle que nous avons déjà formulée après l'étude de la substance sèche : seule la qualité des acides libres ou demi-combinés se trouvant dans les suc influe sur la valeur de leur indice d'iode, les acides non saturés étant seuls capables de fixer une quantité appréciable d'iode. Nous sommes ainsi entièrement d'accord avec les chimistes (1) qui, étudiant la fixation de l'iode sur les acides gras des suc huileux, ont montré que la position et le caractère des doubles liaisons ont une influence considérable sur la saturation de ces liaisons par les réactifs chimiques. Ces chimistes purent calculer que certains diacides non saturés en position $[\alpha - \beta]$ fixent seulement 10 pour 100 de la quantité théorique d'iode, alors que ces mêmes acides non saturés en position $[\beta - \gamma]$ et $[\gamma - \delta]$ en fixent au contraire 20 et 25 pour 100.

Nous pouvons admettre que ce qui est démontré pour les suc huileux (2) peut également s'appliquer aux suc aqueux et ainsi nous comprenons mieux qu'un suc légèrement acide puisse avoir un indice dont la valeur soit supérieure à celle d'un autre suc très acide, mais dont « la réactivité chimique » des éléments qui lui communiquent l'acidité est faible vis-à-vis de l'iode.

De plus, nous allons voir avec l'étude des tanins que les acides ne sont pas seuls à agir sur l'indice d'iode.

(1) E. ANDRÉ. — Conférence faite au Collège de France les 11 et 18 févr. 1922. PONZIO et GASTALDI. *Gazz. Chim. Ital.* 1922-2-t 42, p. 92.

(2) *Principe de Thièle* : « La dernière double liaison d'un polyacide est très lentement saturée tandis que la première ou les deux premières le sont presque immédiatement. »

3° Influence de la teneur en tanins du suc sur son indice d'iode

Les plantes herbacées et les fruits renferment en général une quantité appréciable de matières tanniques : un quartier de pomme abandonné à l'air brunit rapidement par oxydation de ces éléments.

Lors de l'expression des « fruits et des herbes », les tanins solubilisés sont entraînés dans le jus écoulé ; or, l'iode fournit avec eux des combinaisons « iodo-tanniques » importantes, variées et complexes.

Il est donc logique de penser que la présence de tanins influe sur l'indice d'iode des suc ; c'est cette influence que nous avons essayé de déterminer.

Pour ces déterminations, nous avons utilisé la méthode volumétrique « d'oxydation par le mélange chromique » proposée par GILLOT, CORDEBARD, TUCAKOV et dont voici le principe :

« On précipite les tanins par une solution d'acétate de zinc à froid ; le précipité est attaqué par un volume connu de mélange chromique ; on détermine ensuite l'excès d'acide chromique au moyen d'une solution titrée de sel ferreux (sel de Mohr) ».

Réactifs utilisés :

1° Liqueur de GILLOT . . .	{	acétate de zinc : 40 cm ³
		ammoniaque à 22° B : 80 cm ³
		eau q. s. p. 1.000 cm ³

2° Solution normale de bichromate de potassium pur.

3° Solution décimale de sulfate	{	eau : 500 cm ³
de fer ammoniacal (1)		SO ⁴ H ² à 20 % : 200 cm ³
		sel de MOHR : 39 gr. 2
		eau q. s. p. 1.000 cm ³

4° Acide sulfurique pur.

5° Solution de ferricyanure de potassium fraîchement préparé.

(1) Cette solution qui se détitre très facilement doit être préparée au moment des dosages et conservée dans de petits flacons entièrement remplis et paraffinés.

MODE OPÉRATOIRE. — 10 cm³ de suc sont traités par un égal volume de réactif zincique ; on centrifuge pendant trois minutes ; le précipité est décanté ; on ajoute alors 20 cm³ d'eau ammoniacale à 5 pour 100 et l'on centrifuge à nouveau trois minutes.

Le culot est repris par 10 cm³ d'acide sulfurique et cette émulsion versée dans un ballon pyrex contenant 10 cm³ de bichromate de potasse normal et un cristal de nitrate d'argent.

On lave quatre fois le tube à centrifugation par 5 cm³ d'acide sulfurique qui sont ensuite ajoutés au mélange précédent.

Un réfrigérant à reflux est adapté au goulot rodé du ballon et l'on maintient à une légère ébullition pendant dix minutes.

Après refroidissement, on transvase dans une fiole jaugée que l'on affleure à 100 cm³ au moyen d'eau distillée.

10 cm³ de cette solution, dilués par 50 cm³ d'eau, sont placés dans un vase de Bohème ; on ajoute quelques cristaux de chlorure de sodium pour précipiter le nitrate d'argent en excès.

On détermine alors l'acide chromique restant en versant la liqueur de sel ferreux N/10 jusqu'à apparition d'une teinte vert-bleu franche ; le dosage se termine à la touche avec quelques gouttes de ferricyanure de potassium.

Soit : n cm³ versé ; le volume de bichromate de potassium réduit est : $(10 - n)$.

Pour connaître la teneur en tanin, il suffit de multiplier $(10 - n)$ par un facteur de réduction qui est (1) :

0,0069	pour les tanins	pyrogalliques,
0,0051	—	catéchiques,
0,0058	—	mixtes.

Dans les sucres végétaux aqueux, nous avons, au moyen des réactifs usuels, cherché à caractériser le groupe auquel appartenait les tanins que nous dosions.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant comparativement aux réactions fournies par les tanins galliques et catéchiques.

(1) P. GILLOT, H. CORDEBARD, Y. TUGAKOV. — Titration volumétrique des tanins par le mélange chromique. *Bull. Scienc. pharm.*, t. 5, p. 257 (1934).

TABLEAU N° 11 bis

TANINS	Fe Cl 3	Eau de Br	Formol chlorhydrique à 100°	
GALLIQUES	Col. bleue noire	Pas de ↓	Pas de ↓	
CATECHIQUES	Col. verte	↓ un	↓	Le filtrat + Fe Cl 3 → rien
Sucs étudiés	Col. noire	↓ brun	↓	Le filtrat + Fe Cl 3 → col. noire

Nous voyons que nous pouvons conclure à l'existence de « tanins mixtes ».

Voici pour quelques sucres étudiés les teneurs en matières tanniques et les valeurs de l'indice d'iode que nous avons trouvées (Tableau n° 12, page 63) :

De ces données, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Pour le suc de cresson et pour le suc d'asperges, *l'indice d'iode s'élève en même temps que la teneur en matières tanniques*, mais d'une façon qui n'est cependant ni régulière ni proportionnelle.

2° Toutefois, la proportion de tanins (et cela ne diminue en rien son influence sur l'indice d'iode) n'est pas le seul facteur actif ; en effet, certains sucres, tels ceux de pamplemousse, orange ou citron, ne contiennent pas de tanins ; ils ont cependant un indice d'iode net, parfois même important.

Ceci confirme donc notre opinion que la valeur de cet indice est la résultante de la présence dans les sucres d'un ensemble de constituants interdépendants. Sans doute les variations unilatérales de l'un de ces facteurs entraînent

TABLEAU N° 12

Variation de l'indice d'iode en fonction de la teneur
en matières tanniques des sucs

SUCS	DATES	Tanins en gr. o/o Gr. de suc	Matières séch. % en gr. en gr.	Tanins en gr. o/o Gr. mat. sèche	Indice d'iode
Cresson	11-6-37	2,55	2,65	92,6	67
	23-6-37	2,45	2,67	91,7	65
	29-6-37	2,00	2,31	88,7	57
Asperges	9-6-37	1,16	2,06	56,2	72
	26-6-37	1,85	3,09	59,8	75
Poires B.-Gif. (Fr.) — St-Jean — St-Jean-Doré	28-6-37	3,48	10,3	33,7	41
	2-7-37	3,32	10,45	31,7	41
	5-7-37	4,52	14,49	31,1	47
Manne (Larmes) Manne (Sortes)	25-6-37	2,08	87,15	2,38	123
	25-6-37	0,70	86,76	0,80	118
Citron Pamplemousse Orange	24-6-37	0	—	0	20
	2-6-37	0	6,58	0	20
	5-6-37	0	7,39	0	42
	6-7-37	0	12,11	0	47
Groseilles (1)	2-6-37	3,6	8,07	4,46	30
Cerises noires	5-6-37	3,48	11,204	3,10	50
Cerises rouges	5-6-37	2,4	10,43	23,0	57
Pommes Reinettes	22-6-37	5,33	13,34	3,98	45

(1) Nous avons mis en évidence, dans le suc de groseilles, à côté de tanin ordinaire, la présence d'anthocyane, matière colorante, insoluble dans l'alcool amylique, virant au bleu-violet par l'ammoniaque. Cette matière colorante est exprimée dans les 3,6 o/o de tanins dosés.

chez un même suc des variations de l'indice que nous étudions, mais il faut cependant tenir compte de l'ensemble pour avoir une idée exacte de la notion complexe « d'indice d'iode ».

4° Influence de la teneur en « matières sucrées » du suc sur son indice d'iode

On trouve des matières sucrées avec plus ou moins d'abondance dans toutes les parties des végétaux, mais il y a généralement accumulation en certains organes déterminés.

Ainsi, le saccharose abonde dans les fruits acides avant leur maturité. Le sucre interverti (glucose + lévulose) est important dans ces fruits mûrs (tels que les groseilles) soit seul, soit mélangé avec une certaine quantité de saccharose. Et, cependant, ce n'est point l'acidité du suc qui entraîne l'intervertion puisque « les citrons, très acides, contiennent une proportion importante de saccharose » (A. ASTRUC).

Le glucose existe dans l'ensemble des végétaux.

La mannite procure son goût particulier au suc de frêne : la manne concrète.

La sorbite se rencontre dans les sucres de poires et de pommes.

Technique. — Nous déterminons parallèlement les matières sucrées réductrices et celles non réductrices.

1° Les sucres réducteurs sont dosés directement sur 1 cm³ de produit par la méthode classique de G. BERTRAND. Nous ne prenons aucune précaution particulière, mais, suivant les indications de STEINER (1933) et de J. GIROUX (1936), nous opérons sans défécation des sucres aqueux.

2° Les sucres non réducteurs sont ensuite hydrolysés :

On maintient pendant une heure au bain-marie bouillant 1 cm³ de suc et 2 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique au 1/10^{me}. Après refroidissement et neutralisation de l'acide en excès, les glucides totaux sont dosés par Gabriel BERTRAND.

La différence entre ce résultat et celui trouvé précédemment fournit les matières sucrées non réductrices contenues dans la prise d'essai.

Résultats. — Voici les teneurs en glucides de quelques sucres analysés :

TABLEAU N° 13

**Variation de l'indice d'iode en fonction de la teneur
en glucides du suc.**

SUCS	DATES	SUCRES réducteurs % gr. de suc	SUCRES non réduct. % gr. de suc	MATIÈRE sèche % en gr.	SUCRES totaux en gr. % gr. de mat.sèc.	INDICE D'IODE
CRESSON.....	11.6.37	traces	0	2.65	0	67
	23.6.37	traces	0	2.67	0	65
ASPERGES.....	28.6.37	traces	0	2.31	0	75
CITRON.....	2.6.37	1.82	0.50	6.58	35.2	20
PAMPLEMOUSSE...	6.6.37	1.90	0.73	7.59	35.5	42
ORANGE.....	7.7.37	2.03	1.1	12.11	24.8	47
GROSEILLES.....	2.6.37	1.6	traces	8.07	19.8	30
CERISES NOIRES...	5.6.37	0.84	0.15	11.204	3.83	50
CERISES ROUGES..	5.6.37	0.60	0.05	10.43	6.34	57
POMMES (reinettes)	22.6.37	1.07	0.40	13.34	11.0	45
POIRES (St-Jean)..	2.7.37	1.76	0.45	10.45	21.1	41
(larmes)..	26.6.37	14	72.7	87.15	0.99	123
MANNE (sortes) ..	26.6.37	21.6	65.3	86.76	1.00	118

Elles sont exprimées en grammes de glucose par 100 gr. de suc végétal.

De l'examen de ce tableau il semble bien résulter qu'il n'existe aucune relation directe entre l'indice d'iode et les glucides des sucres. En effet, nous voyons que le suc de citron, qui contient 35 gr. 2 de substances sucrées pour

100 grammes de matières sèches, a un indice de 20 alors qu'au contraire le suc de cerises rouges, qui n'a que 6 gr. 35 de substances sucrées, voit la valeur de son indice s'élever à 57. Tout au plus peut-on admettre que dans certains cas (très rares) la formule chimique développée de certains sucres présentant une ou plusieurs doubles liaisons, une quantité réduite d'iode peut s'y additionner ; dans ces cas, ce ne sont plus les glucides, mais seulement les composés organiques non saturés qui sont en cause.

Nous admettons donc, d'une façon générale, que la teneur en glucides d'un suc végétal n'influe pas directement sur son indice d'iode.

5° Influence de la teneur en « matières minérales » sur l'indice des sucres

Afin de compléter l'étude des constituants cellulaires susceptibles d'influer sur l'indice d'iode des sucres, nous avons simultanément déterminé la teneur en « substances minérales » des produits que nous étudions. :

Les sels contenus dans les plantes, et qui proviennent du sol, sont souvent neutres, mais parfois aussi acides, tels le bitartrate de potasse abondant dans les raisins ; sous ce dernier état, ils sont susceptibles de réagir avec l'iode.

Il est désormais acquis que la proportion et la nature des sels minéraux varient avec chaque espèce, avec l'état de développement, l'organe considéré et aussi la composition chimique du sol sur lequel le végétal s'est développé.

C'est la corrélation entre ces fluctuations et celles de l'indice d'iode que nous cherchons à établir.

Technique. — 10 cm³ de suc sont desséchés pendant 72 heures à l'éluve électrique, la matière sèche est pesée, puis portée au mouffle dans une capsule de silice jusqu'à obtention de cendres blanches.

Le résidu de la calcination est calculé pour 100 grammes de suc aqueux (Tableau n° 14).

TABLEAU N° 14

**Variation de l'indice d'iode en fonction de la teneur
en matières minérales des sucs.**

SUCS	DATES	CENDRES % gr. de suc	MATIÈRE sèche % en gr.	CENDRES en gr. % gr. de mat. sèc.	INDICE D'IODE
	2.6.37	0.765	3.1	24.6	70
CRESSON.....	11.6.37	0.662	2.65	25	67
	23.6.37	0.716	2.67	26.9	65
	29.6.37	0.786	2.31	34.0	57
ASPERGES.....	26.6.37	0.329	3.09	10.6	75
CITRON.....	1.7.37	0.376	5.86	6.42	18
	2.6.37	0.432	6.58	6.46	20
PAMPLEMOUSSE.....	5 7 37	0.231	7.39	3.12	42
ORANGE.....	6.7.37	1.303	12.11	10.7	47
GROSEILLES.....	2.6.37	0.326	8.07	4.03	30
CERISES NOIRES.....	5.6.37	0.463	11.204	4.13	50
CERISES ROUGES.....	5.6.37	0.306	10.43	2.93	57
PÊCHES.....	9.6.37	0.760	8.57	8.86	25
POMMES Canada.....	9.6.37	0.355	12.59	2.81	45
POMMES Reinettes....	22.6.37	0.356	13.34	2.66	45
POIRES Saint-Jean....	23.6.37	0.197	9.35	2.10	41
POIRES B.-Gif. (F) ...	28.6.37	0.277	10.3	2.68	41
POIRES B.-Gif. (A) ...	30.6.37	0.176	11.17	1.57	45
POIRES St-Jean.....	2.7.37	0.300	10.45	2.87	45
POIRES St-Jean Doré..	5.7.37	0.278	14.49	1.91	47
MANNE larmes... ..	25.6.37	0.531	87.15	0.609	123
MANNE sortes.....	25.6.37	0.983	86.76	1.13	118

Les variations de la teneur des sucres végétaux aqueux en matières minérales ne semblent pas être en relation avec leur indice d'iode ; pour une teneur en cendre de 1 gr. 303, pour 100, le suc d'orange a un indice de 47 alors que l'indice du suc de cresson est 67, bien que ce suc contienne seulement 0 gr. 765 pour 100 de matières minérales, et pour une teneur en cendre à peu près identique (0 gr. 760 pour 100) le suc de pêche a son indice à peine égal à 25.

Ainsi donc, seule la nature des éléments constituant les cendres du suc paraît intervenir.

*
**

EN CONCLUSION, nos recherches sur les relations existant entre les constituants chimiques des sucres et leur indice d'iode nous montrent que :

1° Pour un même suc végétal, l'indice d'iode paraît s'élever en même temps que la substance sèche et que la proportion de matières tanniques, d'une façon qui n'est toutefois ni proportionnelle ni régulière.

2° L'acidité, la teneur en glucides et en éléments minéraux paraissent n'avoir que peu d'influence sur l'indice d'iode.

3° A *notre avis*, il faut surtout tenir compte de la qualité des éléments cellulaires, et accessoirement seulement de leur quantité, pour entrevoir le mécanisme de cet indice.

Ainsi donc, alors que la fixation d'iode est très simple et bien déterminée pour les sucres végétaux huileux où elle consiste en une addition d'halogène sur des liaisons éthyléniques, elle semble complexe chez les sucres aqueux et paraît être davantage en rapport avec l'évolution biologique des végétaux.

6° Influence de certaines conditions biologiques sur l'indice d'iode des sucres

L'influence de certaines conditions biologiques paraît être assez nette : voici par exemple les fluctuations de l'indice

d'iode d'un suc que nous avons préparé à partir de mêmes plants de cresson, cueillis à différents stades de leur évolution florale :

TABLEAU N° 15

SUC DE CRESSON		
DATES	ETAT DE LA PLANTE	INDICE D'IODE
21 mai 1937	Plante normale.	67
28 » »	Plante paraissant normale.	68
2 juin »	Présence de glomérules petits.	70
11 » »	Présence de boutons floraux.	67
23 » »	Présence de fleurs épanouies.	65
29 » »	Les fleurs se fanent. Le fruit apparaît.	57
5 juil. »	Présence de fruits mûrs	52
3 sept. »	Plante redevenue normale.	67
13 » »	Plante normale.	67

Bien que portant sur un seul exemple, la lecture de ces résultats semble montrer que l'indice d'iode passe par un maximum au début de la floraison, diminue lors de l'épanouissement pour redevenir normal par la suite. Peut-être qu'« au moment de fleurir, la plante met en réserve des produits qui sont utilisés pendant la floraison et le développement du fruit ».

Mais en définitive ces fluctuations de la valeur de l'indice d'iode ne font certainement que traduire les transformations et les formations d'acides, de tanins et de glucides dont nous avons précédemment étudié la dépendance d'avec cet indice.

D. — INDICE D'IODE DES SUCS CONSERVÉS

A. — **Conservation des suc.** — Les sucS végétaux aqueux étant facilement altérables, la recherche d'un processus de conservation a préoccupé bien des auteurs.

Au fur et à mesure du développement de la science, les techniques proposées changent. Toutes cependant répondent à un même besoin : « Garder intacts les principes utiles du végétal vivant ».

a) *Procédés primitifs.* — 1^o Très tôt nous trouvons inscrit dans la pharmacopée américaine un « *suc de Cochléaria composé* » dont la formule est la suivante :

Cochléaria	500 grammes
Cresson	500 —
Orange	500 —
Esprit de muscade. .	12 —

et la préparation décrite ainsi :

« Pilez les plantes ; exprimez le suc, ajoutez enfin l'alcoolature et filtrez ».

L'introduction d'une petite quantité d'alcool dans la composition d'un suc végétal constitue déjà (outre le but essentiellement aromatique et peut-être même antiseptique de la muscade) un premier pas vers la transformation des sucS en alcoolats, forme pharmaceutique du Codex français, qui permet de garder intacts et inaltérables la plupart des principes fondamentaux des sucS végétaux.

2^o Cette idée doit être du reste rapprochée de celle de BOUCHARDAT, qui proposait, il y a près d'un siècle, l'emploi thérapeutique de « sucS éthérés » dont il donnait la préparation suivante : « au jus filtré d'une plante active, ajouter de l'éther en quantité suffisante pour qu'après agitation une légère couche de ce liquide surnage ; après

24 heures de contact, décanner l'éther ; filtrer le suc et le conserver en flacons bien bouchés ».

LEPAGE et GISORS prouvèrent que cette technique permet effectivement de garder intacts pendant longtemps des sucs de plantes. Ces auteurs obtinrent avec des « sucs éthérés » datant de deux ans, des extraits aussi actifs que ceux fournis par des sucs fraîchement préparés.

b) *Procédés physiques*. — 1^o Afin d'empêcher l'oxygène de l'air d'arriver au contact des principes utiles des sucs aqueux et pour éviter que les germes microbiens et les moisissures n'y trouvent un terrain favorable à leur développement, on avait proposé de verser à leur surface une mince pellicule d'huile d'œillette ou mieux d'huile d'amande douce (cette dernière rapcit, en effet, moins facilement). Ce procédé, en usage surtout en Italie, s'est révélé insuffisant.

2^o MATZKA fait plonger dans les cuves qui renferment les jus à préserver des plaques d'or et d'argent alternées ; cette technique est utilisée dans l'industrie, notamment par certaines usines de la région de Grasse, qui traitent ainsi les jus de tomates et de raisins avant de les conditionner pour leur clientèle.

3^o Le Codex de 1908 recommande l'emploi de la méthode générale et classique d'APPERT (1).

Nous rappelons brièvement son principe :

« Porter les sucs, contenus dans des vases hermétiquement fermés, à la température de l'eau bouillante pendant un quart d'heure. Après avoir laissé l'eau se refroidir lentement (2), retirer les bouteilles, qui sont alors conservées en position couchée dans un endroit frais ».

Ce procédé, heureusement complété par les données de FASTIER (3) et de GAY (4), fournit de bons résultats.

(1) APPERT. — « L'art de conserver pendant plusieurs années toutes les substances animales et végétales » 1836.

(2) Le principal inconvénient de cette méthode est d'entraîner la rupture d'un certain nombre de bouteilles, d'où la perte d'une grande quantité de suc.

(3) Pour éviter la casse, FASTIER pratique dans les bouchons des flacons un petit orifice permettant l'échappement de l'air, lors du chauffage. On obstrue ensuite cet orifice en y coulant de la cire.

(4) GAY chauffe les sucs au bain-marie salé, dans des bouteilles ouvertes et plongées jusqu'au col. Il les bouche ensuite alors que les sucs sont encore chauds.

Il ne peut toutefois s'appliquer qu'aux sucres dont la clarification a été obtenue par coagulation à chaud ou par fermentation. « Simplement filtrés, les sucres herbacés, par exemple, se coaguleraient dans les bouteilles » (ASTRUC).

c) *Procédés chimiques*. — 1^o L'addition d'antiseptiques : formol, acide formique, acide salicylique, doit être déconseillée. Cet usage est du reste condamné par le Codex. « Tout au plus pourrait-on admettre l'introduction de quelques gouttes de chloroforme, proposée par LAMBERT, pour conserver les sucres devant être ultérieurement portés à l'ébullition en vue d'une autre préparation (sirops, extraits, etc...). Dans lequel cas, en effet, il ne reste pas trace de ce corps dans la forme définitive, mais les altérations du sucre sous l'influence des ferments solubles ne sont pas complètement empêchées » (ASTRUC).

2^o A son tour, l'anhydride sulfureux (SO_2) a été essayé. Primitivement, on faisait brûler dans le col de la bouteille une mèche soufrée, puis on bouchait rapidement. Par agitation, le gaz rassemblé dans le goulot du flacon se dissout dans le sucre.

Plus tard, le procédé se modernise : sous le nom de « mutisme », il consiste à dissoudre dans le jus liquide une petite quantité de sulfite, bisulfite ou métabisulfite de sodium ou de calcium suivant les mêmes principes que ceux servant à entraver les fermentations vicieuses des vins.

En 1936, Marcel LABBÉ, au nom de la « Commission des jus de fruits commerciaux », propose à l'Académie de médecine : « d'abaisser le taux de tolérance pour le gaz sulfureux dans les jus de fruits à 200 milligrammes par litre, et de recommander à leurs fabricants l'abandon du SO_2 pour la stérilisation et son remplacement par des procédés nouveaux : physiques ou physico-chimiques, tels que le refroidissement, l'irradiation par les rayons U. V. et surtout la concentration à l'état sirupeux dans le vide et sous l'influence d'une chaleur modérée ».

Ces conclusions furent adoptées par l'Académie de médecine. Malgré cela, et bien que le mutisme présente l'inconvénient de décolorer partiellement les sucres et d'introduire

dans leur masse un élément étranger, ce procédé est encore couramment utilisé pour la conservation en cuves de grandes quantités de jus de cerises, notamment dans les départements producteurs de la Drôme et du Vaucluse.

d) *Procédés modernes.* — 1° En 1936 également, Henri de ROTHSCHILD et MAZÉ, se basant sur le fait que les plantes et les fruits contiennent des vitamines et principalement la vitamine antiscorbutique C, ont cherché un procédé de conservation qui respecte ces vitamines.

Or, l'on sait que la vitamine C est très sensible à l'action de la chaleur et à l'oxydation. Lorsque ces deux causes d'altération agissent simultanément, sa destruction est rapide et complète.

Les plantes et les fruits contiennent, d'autre part, des composés aromatiques peu résistants également à l'action de la chaleur et à l'oxydation : notamment des aromates.

Un bon procédé de conservation doit donc les laisser intacts au même titre que les vitamines et que les éléments qui leur fournissent les qualités gustatives ou médicinales (laxatives par exemple) qui leur sont spécifiques. De plus, il doit mettre, naturellement, les sucres à l'abri de toute altération présente et ultérieure.

α) Une firme américaine (D. M. SMALLE, P. PHILLIPS AND Cie) a breveté une technique consistant à chauffer un suc industriel (spécialement le jus d'orange) dans un récipient à une température de 50° à 60° pendant cinq à quinze minutes, puis à soumettre un courant de ce jus à une température de 65° à 75° pour effectuer la pasteurisation.

β) DE ROTHSCHILD et MAZÉ préconisent, au contraire, le chauffage du jus, sous le vide, pratiqué de la façon suivante : « Le suc frais et filtré est reçu dans des flacons qui sont bouchés sous le vide, puis portés immédiatement à 70° au bain-marie pendant dix minutes. Ils sont ensuite abandonnés lentement au refroidissement à la température ambiante (ce chauffage a détruit les microbes). Vingt-quatre heures après, ces mêmes flacons sont soumis à un second chauffage à 70° durant 10 minutes (ce procédé est en somme celui préconisé par TYNDALL et connu sous le nom de tyndallisation, mais complété par l'action du vide).

Ainsi stérilisés, les jus se conservent indéfiniment.

Ce procédé présente pour nous le grave inconvénient d'être applicable uniquement aux sucres végétaux clarifiés par la chaleur ou la fermentation.

Nous pensons qu'il doit être possible d'obtenir un effet similaire, applicable à tous les sucres végétaux aqueux du Codex, en abaissant la température de stérilisation par l'action du vide et en soumettant en même temps les sucres à une légère pression de vapeurs d'alcool, à deux reprises et à 24 heures d'intervalle.

La température et la pression mises en jeu étant peu élevées, les vitamines ne seraient pas altérées ; les diastases, les microbes et les spores microbiennes pourraient au contraire être détruits par cette véritable stabilisation.

Toutefois, nous n'avons pas expérimenté ce procédé : nous le présentons donc avec réserves.

2° « L'irradiation des sucres par les rayons U. V. ». La « concentration par le vide et une chaleur modérée » fournissent des résultats excellents ; mais la nécessité d'appareils importants et coûteux les éloigne de la pratique pharmaceutique. Leur emploi pour la conservation des jus industriels reste cependant de première importance.

3° Au contraire, le maintien des sucres végétaux aqueux dans des glacières est à recommander en pharmacie ; il assure pendant un temps suffisant une conservation totale du produit et devrait être généralisé :

Nous avons pu, à la température de 2°, garder intact durant deux mois un suc Codex de groseilles, alors qu'une partie aliquote de ce même suc présentait, dès le second jour, à la température ambiante de 18°, un trouble net ; le troisième jour, les moisissures s'y développaient malgré sa forte acidité première.

Nous avons réuni en un tableau quelques résultats personnels qui donnent un aperçu de la valeur et de l'intérêt relatif des diverses méthodes courantes de conservation des sucres.

TABLEAU N° 16

SUC étudié	DATES	SUCS sans conservateurs		SUCS conservés par : flacons pleins			
		flacons pleins	flacons en vidange	chloro- forme	SO ² à 0 gr, 2 ‰	Appert	Glacière
CRESSON (peu acide)	21.5.37	Suc frais	Suc frais	Normal	Normal		Normal
	22.5.37	normal	aigre-fleuri	"	"		"
	24.5.37	trouble	"	louche	"		"
	25.5.37	aigre	"	"	louche opales- cence		"
	28.5.37	"	"	trouble précipité gros flocons			"
	31.5.37	"	"		trouble trouble net		"
	7.6.37	"	"	"	"		"
	15.6.37	"	"	"	"		"
	21.6.37	"	"	"	"		"
	25.6.37	"	"	"	"		"
CITRON (acide)	26.5.37	Suc frais	Suc frais	Normal	Normal	Normal	Normal
	27.5.37	normal	trouble	"	"	"	"
	28.5.37	trouble	aigre	"	"	"	"
	31.5.37	aigre	aigre-fleuri	louche trouble précipité	"	"	"
	1.6.37	"	"	"	"	"	"
	7.6.37	"	"	"	opales- cence	"	"
	15.6.37	"	"	"	"	"	"
	21.6.37	"	"	"	"	"	"
	25.6.37	"	"	"	trouble précipité	léger dépôt	"
	26.7.37	"	"	"		"	"
GROSEILLES (très acides)	1.6.37	Suc frais	Suc frais	Normal	Normal	Normal	Normal
	2.6.37	normal	louche	"	"	"	"
	4.6.37	"	aigre	"	"	"	"
	7.6.37	aigre	aigre-fleuri	"	"	"	"
	8.6.37	"	"	"	"	"	"
	17.6.37	"	"	aigre	"	"	"
	23.6.37	"	"	"	"	"	"
	1.7.37	"	"	"	aigre	léger dépôt	"
	13.7.37	"	"	"	"	"	"
	31.7.37	"	"	"	"	"	"

B. — **Indice des sucres conservés.** — Nous nous sommes demandé si, pendant leur conservation, les sucres, soumis à certaines influences chimiques et biologiques, conservent cependant le même indice.

Nous avons recherché si l'addition de gaz sulfureux ou de chloroforme, si la coagulation des albumines par la chaleur se traduisent par une valeur nouvelle de l'indice d'iode.

Nous avons également étudié l'évolution de cet indice lors de l'altération des produits végétaux.

Voici les résultats de nos expériences :

TABLEAU N° 17

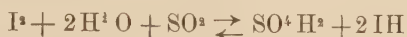
SUCS	Indice normal du suc frais	Indice du suc après 5 jours de conservation par :			
		Chloroforme	SO ²	Appert	Glacière
CRESSON...	67	65	67	—	67
CITRON...	20	18	20	20	20
GROSEILLES	30	28	32	30	30

TABLEAU N° 18

SUCS	Indice normal du suc frais	Indice d'iode du suc devenu aigre et fleuri		
		après 3 jours	après 6 jours	après 16 jours
CRESSON...	67	65	62	62
CITRON...	20	17	16	15

Il ressort de l'examen du tableau « 17 » que le chloroforme paraît abaisser l'indice d'iode, mais d'une façon cependant très faible.

Au contraire, le gaz sulfureux ajouté au suc pour sa conservation ne fixe pas d'iode, ceci n'a d'ailleurs rien qui doive nous étonner. En effet, les sucres végétaux sont tous acides et la réaction :



se produit seulement en milieu alcalin. (Il faudrait ajouter du bicarbonate de soude pour neutraliser l'acide iodhydrique au fur et à mesure de sa formation.)

Remarque. — Nous avons eu la curiosité de mesurer l'indice d'un suc de cresson obtenu à partir de plantes cueillies depuis plusieurs jours et dont les feuilles étaient devenues entièrement jaunes (transformation de la chlorophylle).

L'indice trouvé est exactement identique à celui d'un suc préparé avec la même plante fraîche et verte : soit 67.

Ainsi donc, les résultats consignés dans les deux tableaux précédents nous permettent de conclure que :

1° La conservation des sucres végétaux à la glacière, par la méthode Appert ou par mutisme n'entraîne aucun changement dans la valeur de leur indice d'iode.

2° La conservation par le procédé Lambert (chloroforme) abaisse d'une façon très légère la valeur de l'indice du produit traité.

3° L'altération des sucres entraîne, au contraire, une diminution assez sensible de la valeur de leur indice d'iode.

TROISIÈME PARTIE

INTÉRÊT PHARMACEUTIQUE

DE LA

DÉTERMINATION DE L'INDICE D'IODE CHEZ LES SUCS VÉGÉTAUX AQUEUX

A. — L'INDICE D'IODE

COMME MOYEN DE CARACTÉRISATION DES SUCS

Nous avons montré dans les précédents chapitres que la valeur de l'indice d'iode est caractéristique des différents sucres aqueux ; que les variations des indices en fonction du temps de contact peuvent également donner de précieuses indications.

Nous avons en outre noté que l'indice d'iode fournit une première notion sur la composition chimique des sucres. Tout ceci nous a incité à rechercher s'il était possible de déceler les falsifications commises sur ces produits par la détermination de l'indice d'iode. Nous avons, dans ce but, fait plusieurs séries d'expériences à la fois sur des sucres inscrits au Codex et sur des sucres qui, sans être officinaux, sont cependant fréquemment employés dans le commerce.

Nous avons, d'autre part, songé à mettre en parallèle la valeur de l'indice d'iode des sirops préparés d'une façon Codex, à partir des sucres de plantes fraîches et celui des sirops obtenus avec des « extraits fluides pour sirops ».

Enfin, en présence de la vogue connue par les « jus de fruits » et en particulier par le « jus de raisins frais », à la

fois dans le domaine commercial, alimentaire et même médical, nous avons étendu nos applications à ces produits de vente courante.

1° L'indice d'iode appliqué aux sucres pharmaceutiques

a) *Détermination du mouillage approximatif des sucres.* — Nous avons fait porter nos premières expériences sur des sucres végétaux que nous avons nous-mêmes « mouillés » en des proportions différentes, mais connues. On trouvera, groupés dans le tableau n° 19 (page 81), les résultats que nous avons obtenus avec les sucres ainsi adultérés.

L'examen de ce tableau nous montre que l'indice d'iode croît en raison inverse de la dilution suivant un rythme relativement régulier et assez comparable à celui de la variation des principales constantes du lait en fonction du mouillage.

Ainsi l'indice du sucre de mûres a une valeur égale à :

100	lorsque le sucre est pur.....	soit	100×1
90	— — mouillé à 10 o/o	soit environ	$100 \times \frac{1}{10}$
76	— — — 25 o/o	—	$100 \times \frac{1}{4}$
57	— — — 50 o/o	—	$100 \times \frac{1}{2}$

de même l'indice du sucre de raisins blancs présente une valeur de :

40	lorsque le sucre est pur.....	soit	40×1
36	— — mouillé à 10 o/o	soit environ	$40 \times \frac{1}{10}$
31	— — — 25 o/o	—	$40 \times \frac{1}{4}$
21	— — — 50 o/o	—	$40 \times \frac{1}{2}$

TABLEAU N° 19

Variation de l'indice d'iode en fonction du mouillage
des sucs

Nature du Suc	Indice d'iode du suc après 3 heures de contact				
SUC	Pur	Mouillé 5 o/o	Mouillé 10 o/o	Mouillé 25 o/o	Mouillé 50 o/o
CRESSON	67	64	61	50	35
CERISES ROUGES	57	54	57	44	30
CERISES NOIRES	50	47	45	38	27
GROSEILLES	30	28	27	23	16
FRAMBOISES	46	44	42	34	25
MÛRES	100	95	90	76	52
POMMES	45	42	40	34	23
POIRES (B. G.)	41	39	37	32	21
COINGS	60	57	55	46	33
PÊCHES	25	23	22	18	14
SUC D'HERBES dépuratif (1)	32	30	30	25	17
CITRON	20	19	18	15	12
ORANGE	47	45	44	36	24
PAMPLEMOUSSE	42	39	38	32	22
RAISINS BLANCS	40	38	36	31	21

(1) Le suc d'herbes dépuratif était antérieurement inscrit au Codex et l'on retrouve encore aujourd'hui sa formule et son mode de préparation dans certaines pharmacies.

Nous proposons donc d'appliquer, pour calculer la dilution subie par un suc végétal, une formule identique à celle qui fournit le mouillage du lait. Elle serait la suivante :

$$\frac{\text{I. I. vrai} - \text{I. I. Exp.}}{\text{I. I. Vrai}} \times 100 = \text{mouillage o/o (1)}$$

Cette formule n'est évidemment qu'approchée ; la lecture du tableau précédent montre clairement que la variation de l'indice d'iode en fonction de la dilution du suc n'est pas strictement linéaire. Il semble, en effet, que plus le suc est dilué, plus la fixation de l'iode se fait rapidement et par suite, tenant compte de la proportion des constituants élémentaires, l'indice des suc fortement adulterés est relativement supérieur à celui des suc purs.

b) *Détermination des constituants d'un mélange de suc*. — Le mélange de plusieurs suc présente un indice particulier, variable, suivant la nature du mélange et la proportion des suc qui le constituent. C'est là une indication précieuse dans les cas où certains suc se trouvent mélangés à certains autres.

Lorsqu'il y a, par exemple, addition de suc de cerises rouges à des suc de groseilles ou de framboises en proportion supérieure à celle autorisée par le formulaire officiel ; lorsqu'il y a mélange de suc de pommes ou de poires à un suc de coings : dans ces cas, l'indice d'iode permet de déceler les falsifications.

Nous avons également pu, lors d'une expérience, montrer par la seule mesure de l'indice d'iode qu'un suc, prétendu d'un certain fruit, était tout simplement le suc d'un autre fruit beaucoup moins cher, mais qui avait été parfumé par quelques gouttes d'essence du premier fruit.

Lorsque l'on se trouve en présence du simple mélange de deux suc aqueux dont la nature est connue et pour lesquels les valeurs respectives des indices sont également connues, il est possible de déterminer le pourcentage approximatif des constituants du mélange par une simple règle de trois ; c'est ainsi, par exemple, qu'un mélange à par-

(1) I. I. vrai = indice d'iode véritable du suc étudié.

I. I. Exp. = — — — trouvé pour ce même suc par l'expérience.

ties égales de suc de coings et de pommes présentera un indice d'iode de 52, alors que pur le suc de pommes a un indice de 45 et celui de coings a un indice dont la valeur est 60.

Si, au contraire, nous analysons un produit constitué par 25 parties de suc de pommes et 75 parties de suc de coings, la valeur de son indice sera égale à 56.

Voici du reste en exemple quelques mélanges de suc pour lesquels la détermination de l'indice d'iode nous a permis de calculer approximativement le pourcentage des différents constituants.

TABLEAU N° 20

Indice d'iode d'un mélange de suc

Indice du mélange	Constituants du mélange	Indice du 1 ^{er} Cons- tituant pur	Indice du 2 ^{me} Cons- tituant pur	o/o du 1 ^{er} Cons- tituant	o/o du 2 ^{me} Conc- tituant
52	Coings + Pommes	60	45	50	50
56	Coings + Pommes	60	45	75	25
40	Groseilles + Framboises	30	46	33.3	66 7
43	Groseilles + Framboises	30	46	20	80
25	Citron + Pamplemousse	20	42	76	24
39	Citron + Orange	20	47	41	59
44	Orange + Pamplemousse	47	42	40	60
46	Poires + Coings	41	60	17	83
48	Poires + Coings	41	60	71	29
40	Cerises noires + Groseilles	50	30	50	50
49	Cerises noires + Groseilles	50	30	95	5

Remarque. — Nous avons étudié un suc dont l'indice d'iode était « 58 ». Malgré sa forte acidité et son odeur très nette de « groseille », nous avons pu mettre en évidence que nous avions affaire à un simple suc de cerises rouges qui avait été édulcoré par une trace de sirop simple et aromatisé grâce à quelques gouttes d'essence de groseilles. Le grand écart existant entre les valeurs des indices d'iode des sucres de groseilles et de cerises ne permet pas, en effet, de confondre analytiquement ces deux produits.

c) *L'indice d'iode comme moyen de caractériser certains sirops.* — Le Codex donne la formule d'un certain nombre de sirops obtenus à partir de sucres végétaux aqueux (tous sucres de fruits) : sirop de coings, sirop de mûres, sirops de cerises, groseilles, nerpruns, framboises, etc...

Contrairement à ce qui se produit pour les sucres aqueux qui servent à les préparer, ces sirops sont couramment utilisés par la thérapeutique moderne ; d'où l'intérêt réel de leur étude.

Le Codex propose à leur sujet un mode de préparation assez général et que l'on pourrait assez exactement schématiser de la manière suivante (1) :

Suc de fruits : 1.000 grammes ;

Sucre blanc : quantité suffisante pour l'obtention d'un sirop de densité 1,33.

Ainsi donc, puisque le suc végétal constitue le seul principe actif du sirop, puisque le sucre, qui est dissout, n'a aucune action chimique sur la liqueur iodée, il est logique d'admettre que l'indice d'iode peut servir à caractériser ces « sirops de sucres » au même titre qu'il sert à caractériser les sucres eux-mêmes.

C'est ce que nous avons essayé de démontrer par cette étude :

(1) Le sirop de nerprun est obtenu par un procédé un peu différent de celui que nous avons précédemment noté :

Suc de nerprun.....	1.000 gr.
Sucre blanc.....	1.000 gr.

faire cuire jusqu'à ce que le liquide bouillant marque 1,27 au densimètre. Passer à travers un blanchet.

Chacune de nos mesures, faites sur les sirops Codex a été accompagnée d'un essai *identique*, fait dans des conditions strictement *identiques* et portant sur des sirops préparés avec des « extraits fluides ». Nous avons pu ainsi noter quelques différences dans les valeurs des indices de ces deux catégories de sirops, qui en apparence sont les mêmes.

Voici groupées en un tableau les valeurs de l'indice d'iode pour quelques sirops de suc de fruits :

TABLEAU N° 21

**Indice d'iode comparé des sirops « Codex »
et à « extraits fluides ».**

SIROPS obtenus avec du suc de :	INDICE d'iode du suc pur	IND. d'iode du sirop de suc Codex	IND. d'iode du sirop à extrait fluide
Suc de cerises (1).....	55 50 — 57	23	19
Suc de groseilles.....	30	13	10
Suc de framboises.....	56	20	18
Suc de coings.....	60	25	20
Suc de mûres.....	100	43	37
Suc de nerpruns.....	200	147	122

(1) Le suc de cerises, qui sert à préparer le « sirop de cerises », est obtenu avec le mélange suivant :

{ Cerises rouges 1.000
{ Cerises noires 100

Il ressort de la lecture de ce tableau que l'indice des sirops obtenus à partir d' « extraits fluides pour sirops » est, dans tous les cas étudiés, inférieur à celui de ces mêmes sirops préparés suivant les indications du formulaire officiel.

Une explication possible de ce phénomène est, à notre avis, la suivante :

Lors de la concentration des sucres en vue de leur transformation en extraits, certains constituants, telles les matières tanniques par exemple, sont précipités, puis retenus lors de la filtration finale. Or, nous avons noté dans un précédent chapitre que les variations de la teneur des sucres en matières tanniques chez les sucres végétaux se traduisent par des écarts assez importants de l'indice d'iode.

Ce n'est évidemment là qu'une hypothèse : elle présente, nous semble-t-il, un certain intérêt : elle demanderait toutefois à être confirmée par certaines mesures, en particulier par le dosage des tanins.

Il est, d'autre part, évident que tout ce que nous avons dit à propos de la détermination du mouillage des sucres peut s'appliquer aux sirops qui leur correspondent, et c'est ainsi qu'un sirop de mûres, dont l'indice aura une valeur inférieure à 43-37 (bien que sa densité soit restée 1,33), aura certainement été étendu avec du sirop simple.

Le mélange de plusieurs sirops pourra être également déterminé par une simple mesure d'indice d'iode, tout comme le mélange de deux sucres.

2° L'indice d'iode appliqué aux jus de fruits et aux jus de raisins

Les jus de fruits et notamment les jus de raisins frais ont pris depuis quelques années une importance commerciale et alimentaire de premier plan ; les procédés modernes de préparation et de conservation permettent d'obtenir des produits qui n'ont plus le goût de « cuit » désagréable qui caractérisait les premiers jus et empêchait de les apprécier ; les chimistes ont également montré que les procédés actuellement employés respectent les vitamines et que le jus perd un peu de son âpreté naturelle et acquiert, par contre, plus de moelleux : les arômes sont bien conservés. En un mot, on obtient aujourd'hui des jus qui possèdent les qualités des fruits frais et se prêtent aux mêmes applications soit comme aliment de régime normal, soit comme aliment-médicament et aussi, ne l'oublions pas, comme boisson laxative possédant toutes les qualités nécessaires pour satisfaire les goûts les plus exigeants.

Dans notre région languedocienne, le « jus de raisins frais », dont les bienfaits ont été mis en évidence par HERPIN dès 1874, voit sa consommation s'accroître d'année en année ; c'est une boisson agréable, ni trop sucrée ni trop acide, vivante avec ses vitamines, se comportant à l'épreuve biologique absolument comme le suc fraîchement exprimé du raisin. Les études et les travaux de MM. les professeurs WEISSENBAUGH, PORTMANN, DIEULAFÉ, M^{me} RANDOIN, etc... ont permis de développer en France le goût de ce produit répandu depuis plusieurs années déjà dans certains pays, en Allemagne notamment, où plus de 19 millions de bouteilles sont annuellement consommées (et tous les ans, à Berlin, se réunit le Congrès du « fruit-aliment » qui recherche les moyens d'accroître encore cette consommation).

En 1930, la production française du jus de raisins frais était à peine de 6 à 700.000 bouteilles, dont la consommation était assurée uniquement par les pharmaciens. Seules, quatre Maisons françaises produisaient et vendaient aux pharmaciens ces produits.

Aujourd'hui (huit ans après), ces jus de raisins, sous des marques diverses, sont de commerce courant et non plus seulement en pharmacie. Des stations uvaies sont apparues un peu partout et l'on peut citer en exemple celle de la gare Saint-Lazare à Paris, qui débite journellement, pendant les trois mois de la saison, 1.500 à 2.000 verres de jus de raisins pressés devant le client. Des syndicats ont été créés, des congrès ont eu lieu, où siégeaient côte à côte des professeurs d'œnologie, des analystes, des biologistes, des pharmaciens, des médecins.

Un engouement intense s'est apparu à tel point que lors du dernier « Congrès du raisin et du jus de raisins » réuni à Paris, le 11 septembre 1937, toute une série de vœux purent être émis et parmi ceux-ci nous avons retenu notamment les deux suivants :

1° « Que les congrès médicaux comprennent une section spéciale consacrée au raisin et au jus de raisins et que les pouvoirs publics prescrivent l'obligation dans les hôpitaux d'utiliser le jus de raisins comme boisson hygiénique au même titre que le lait ».

Le Congrès des médecins amis des vins de France appuie du reste cette revendication.

2° « Que des moyens importants soient consacrés à la propagande du raisin et du jus de raisins pour amener un accroissement de la consommation dans les régions non encore sollicitées ».

C'est peut-être, là, aller un peu loin ! Nous ne devons cependant pas méconnaître l'intérêt que présente le développement et l'emploi de ces produits ; et, à côté du jus de raisins, les jus de toute une série d'autres fruits sont journellement consommés, surtout en tant que boissons rafraîchissantes.

C'est là une des raisons principales pour lesquelles nous avons pensé les étudier et appliquer la détermination de l'indice d'iode à leur caractérisation. Lors du Congrès de 1937, à Paris, M. FOUASSIER, de l'Institut Pasteur, exposa les méthodes de détermination des qualités marchandes du jus de raisins ; M. le docteur GIRAUDOU, président de l'Union nationale des producteurs de jus de raisins et de jus de fruits français, examina les méthodes d'analyse biologique de ces jus. Nous n'avons pas connaissance que la détermination de l'indice d'iode ait été proposée comme moyen d'analyse et critérium de la valeur de ces produits.

Nous avons fait à ce sujet plusieurs séries d'expériences, à la fois sur des jus de raisins et sur des jus de fruits ; nous avons obtenu des résultats suffisamment nets pour nous permettre de présenter cette méthode comme susceptible de rendre quelques services.

Voici du reste, réunis en deux tableaux, les résultats que nos expériences nous ont fournis, d'abord avec des jus de fruits variés, de marques diverses ; ensuite avec des jus de raisins blancs ou rouges, vendus également sous diverses marques (Voir page 89).

Dans la majorité des cas, nous avons trouvé des valeurs d'indice d'iode à peu près identiques pour les jus commerciaux que nous avons étudiés et pour les sucs fraîchement préparés qui leur correspondent, ce qui tend à prouver que lors de leur préparation industrielle, ces jus ne sont ni

TABLEAU N° 22

Indice d'iode de quelques jus de raisins frais.

DÉNOMINATION DU JUS	IND. du suc corres- pondant	INDICE du jus étudié	CONCLUSION
Jus de raisins « intégral ».....	40	40	Jus parais- sant pur
Challand Station uvale de MONT- PELLIER.....	41	40	»
Station uvale de Frontignan.	40	45	»
Grappieur Macon.....	40	39	»
Jus de raisins blancs (marque V...)	40	40	»
Grand Verger (marqua V...).	Rais. bl. 40 » rouge 41	41	Mélange jus : blanc+rouge

TABLEAU N° 23

Indice d'iode de quelques jus de fruits commerciaux.

JUS DE FRUITS étudiés	IND. du suc corres- pondant	INDICE du jus étudié	CONCLUSION
Jus de groseilles framboisées (marque V...)	Groseilles 30 Frambo. 46	57	Il paraît y avoir addit. de jus de mûres
Jus de pamplemousse (marque V...)	42	46	Jus parais- sant pur
Jus d'orange (marque V...)	47	46	»
Jus Ligrape (fruits de Floride)... (marque L...) ..	42	42	»
Jus d'orange de Californie (marq. L.)	47	46	»
Logamberry (d'Oregon) (marq. L...)	Frambo. 46 Mûres 100	59	Addition d'une petite quantité de jus de mûres au jus de Framboises

dilués ni adultérés, en un mot qu'ils sont purs.

Dans un seul cas (jus de groseilles framboisées), nous avons obtenu un indice bien supérieur à celui auquel nous nous attendions.

Aussi avons-nous été amené à penser que ce jus, du reste plus fortement coloré que le suc frais qui devait lui correspondre, renfermait une petite quantité de jus de mûres dont l'indice est notablement supérieur à celui des sucs de framboises et de groseilles. En effet, lors d'une analyse ultérieure, un jus de fruit de marque américaine (Logamberry Libbys') pour lequel la notice du fabricant confirme et explique l'addition d'une petite quantité de jus de mûres à un jus de groseilles framboisées, a présenté un indice d'iode à peu près identique à celui que nous avons trouvé dans le premier cas : soit un indice d'une valeur de 59, alors que le premier jus étudié, prétendu de groseilles framboisées, avait un indice dont la valeur était à peine égale à 57. La similitude des résultats nous a fait songer à identifier ces deux mélanges de jus.

*
**

Ainsi donc, en conclusion de cette étude, nous pensons avoir prouvé que l'indice d'iode peut servir utilement à caractériser les différents sucs végétaux, soit Codex, soit commercialisés, soit même les sirops préparés à partir de ces sucs végétaux.

Nous avons également proposé une formule susceptible de fournir une valeur approchée du mouillage des sucs et de donner une idée assez exacte de la composition approximative d'un mélange de deux sucs lorsque la nature de ces produits et leurs indices particuliers sont évidemment connus.

L'indice d'iode nous apparaît, par cela même, comme une détermination intéressante pour le chimiste, l'analyste et surtout le pharmacien.

B. — INDICE D'IODE COMME MOYEN D'OBTENTION DE NOUVEAUX MÉDICAMENTS IODÉS

Nous venons de montrer que les sucres végétaux aqueux sont susceptibles de fixer une quantité plus ou moins importante de solution iodée, et notre travail précise dans quelles limites pour chaque suc ; il est dès lors permis de songer à utiliser cette propriété pour préparer une série variée de médicaments iodés. Le goût agréable de la plupart des sucres peut faire espérer que ces médicaments seront facilement absorbés par les personnes délicates et en particulier par les enfants.

L'halogène fixé par les sucres se trouvant, en majeure partie, combiné aux matières tanniques, ce sont de véritables solutions iodo-tanniques de goût agréable que l'on préparerait ainsi.

Nous avons montré de plus qu'il est possible de faire réagir la solution d'iode titrée non plus directement sur les sucres eux-mêmes, mais bien sur les sirops que l'on obtient à partir de chacun d'eux. Et ce sont alors de véritables sirops iodo-tanniques aromatisés suivant les goûts de chacun et, par suite, pouvant être facilement administré, même aux enfants.

A notre avis, ces préparations auraient également l'avantage d'introduire dans l'organisme, à volonté, des quantités strictement déterminées d'halogène. Voudrait-on une dose minime d'iode ? Ce sont les sucres de citron ou de groseilles à indice très faible qui serviraient de véhicule. Si, au contraire, on désirait faire absorber au patient un sirop iodo-tannique contenant une dose assez élevée d'iode, on utiliserait les sucres de coing, de cresson ou de mûres.

Voici quelques idées que nous livrons faute d'avoir pu nous-mêmes les mettre à exécution. Nous avons jugé utile de poser le problème ; peut-être nous sera-t-il permis de reprendre un jour cette étude.

En tout cas, nous serons toujours heureux d'apprendre que ce travail n'aura pas été une fin et qu'une conclusion pratique lui aura été donnée.

CONCLUSION

Nos expériences ont porté principalement sur des suc végétaux qui sont ou qui ont été officinaux et aussi, à titre de comparaison, sur certains suc que l'on rencontre dans le commerce. C'est ainsi que nous avons étudié les suc de citron, de cresson, le suc de « pointes d'asperges » qui, autrefois, était d'usage courant, les suc de coing, de framboises, de mûres, de groseilles, de cerises, intéressants car ils sont à la fois pharmaceutiques et alimentaires. Nous avons étudié également, dans un but de comparaison, les suc de pommes, de poires, d'orange, de pamplemousse. Nos expériences ont enfin porté sur une substance particulière : la *manne*, qui sans doute n'est pas rattachée par le formulaire officiel aux suc végétaux aqueux, mais qui présente avec ceux-ci de grandes analogies.

Sur tous ces produits nous avons déterminé l'indice d'iode pour lequel nous proposons, dans le cas qui nous occupe, la définition suivante :

« *C'est la quantité d'iode, évaluée en dixièmes de centimètre cube de solution centi-normale, fixée par un centimètre cube de suc végétal aqueux préparé suivant les données du Codex* ».

Mais avant d'entreprendre nos expériences nous devons tout d'abord rechercher la technique la mieux adaptée à la mesure de l'indice d'iode des suc végétaux aqueux. Dans ce but, nous nous sommes efforcé, dans un examen critique des méthodes actuellement utilisées pour déterminer cet indice dans d'autres domaines, de les ramener à un certain nombre de procédés types. Ces procédés ont été ensuite

comparés en opérant sur le même échantillon et dans des conditions rigoureusement identiques.

Les résultats obtenus nous ont montré que la méthode de LEPAGE, modifiée par SERRE, devait être préférée à toutes les autres.

Elle est, en effet, très simple, suffisamment précise et elle nous a toujours donné, pour un même suc, des résultats constants, les conditions d'expériences étant identiques.

Cherchant à préciser, au moyen de cette méthode, l'influence de certains facteurs sur la valeur de l'indice d'iode, nos expériences nous ont montré que, pratiquement, la fixation de l'halogène par le suc est très rapide pendant les trois premières heures et se ralentit considérablement par la suite. Nous avons dès lors proposé comme temps de contact cette durée de trois heures.

Mais la vitesse de fixation de l'halogène varie selon chaque suc et il est permis de songer — certaines expériences entreprises dans ce sens tendent à le prouver — que *la variation de l'indice d'iode en fonction du temps de contact peut servir à la caractérisation des suc concurremment à la valeur de l'indice lui-même.*

D'autre part, bien que nous n'ayons pas observé au cours de nos expériences des différences très grandes pour la valeur de l'indice d'iode avec les variations de l'intensité lumineuse, nous conseillons de maintenir les flacons à l'obscurité pendant la période de contact.

Il ressort également de nos recherches que l'on peut faire varier la quantité de suc à analyser sans que le résultat final en soit influencé et que, d'autre part, pour une même prise d'essai, la proportion d'iode fixée n'augmente pas lorsque la quantité d'halogène mise en œuvre est accrue, à condition toutefois d'opérer dans certaines limites.

Notre méthode mise au point et les circonstances d'expériences bien déterminées, nous avons cherché à définir les relations qui lient les principaux constituants chimiques des suc et leur indice d'iode.

Nous avons ainsi pu montrer que, dans la majorité des cas étudiés, c'est la nature et la constitution élémentaire plutôt que la quantité des constituants qui interviennent. Et, parmi tous ces composés, ce sont les matières tanni-

ques qui nous ont semblé avoir l'influence la plus nette sur la valeur de l'indice d'iode.

Toutefois, étudiant les rapports de la teneur en tanin de la substance sèche avec les valeurs correspondantes de l'indice d'iode, nous avons pu noter, dans le suc de cresson en particulier, que les variations ne sont pas proportionnelles ; c'est que d'autres éléments peuvent agir dans un sens différent et compenser l'action des tanins sur la fixation de l'iode. L'acidité, la teneur en glucides et en éléments minéraux paraissent n'avoir que peu d'influence sur l'indice d'iode, du moins dans les sucres que nous avons analysés.

Recherchant d'autre part l'influence du procédé utilisé pour la conservation des sucres sur la valeur de l'indice d'iode, nous avons pu montrer que la conservation par le froid, par la chaleur ou par mutisme n'entraîne aucun changement dans la valeur de cet indice.

Par contre, la conservation au chloroforme par le procédé Lambert abaisse très légèrement la valeur de l'indice du produit.

Enfin, fait extrêmement intéressant par ses applications pratiques, l'allération des sucres entraîne dans nombreux cas une diminution assez sensible de la valeur de l'indice d'iode.

Dans une troisième partie, nous avons cherché à montrer l'intérêt pharmaceutique de la détermination de l'indice d'iode.

Les expériences que nous avons effectuées semblent bien prouver que cet indice peut être utilisé pour caractériser les différents sucres végétaux, que ce soient des sucres inscrits au Codex ou des sucres que l'on trouve dans le commerce. La même conclusion semble vraie, d'ailleurs, pour les sirops préparés à partir de ces sucres végétaux.

Nous avons même proposé d'appliquer aux sucres une formule rappelant celle qui permet de calculer le mouillage des laits. Cette formule nous a paru susceptible de donner une idée de la composition approximative d'un mélange de deux sucres dont la nature et la valeur des indices sont connues.

Enfin, nos expériences nous ont montré que l'on pouvait utiliser l'indice d'iode pour l'essai des jus de fruits

frais, y compris le jus de raisins, qui jouissent à l'heure actuelle d'une vogue d'ailleurs méritée.

*
**

En définitive, l'indice d'iode nous semble capable de fournir des indications précieuses sur la pureté et la valeur des sucres végétaux aqueux, ainsi que sur celles de certaines formes qui en dérivent où s'en rapprochent. De plus, notre travail permettra, nous l'espérons, de réaliser des préparations iodées parfaitement dosées et de goût agréable.



BIBLIOGRAPHIE

- * ASTRUC (A.), CANALS (E.), SERRE (J.). — Quelques indices des eaux distillées aromatiques (Communication faite au Congrès de l'A. F. A. S., Montpellier, 1922. *Bull. Pharm. Sud-Est*, t. 20, p. 157, [1921-1923].
- ASTRUC (A.). — Recherches sur l'acidité végétale. *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1903.
- ASTRUC (A.). — Traité de pharmacie galénique, t. 1 et 2 (3^e édition), Maloine, éditeur, Paris, 1935.
- ANDRÉ (E.). — Sur le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis des composés éthyléniques. *Bull. de la Soc. chim. de France*, 4^e s., XXXIII, 2, 1923.
- ANDRÉ (E.). — Histoire du développement de la chimie des corps gras. Conférences faites à la Faculté des sciences de Bordeaux, 20-21 mars 1931. *Ibid.*, 4^e s., 1931.
- ANDRÉ (G.). — Chimie végétale (t. II). Baillière et Fils, éditeurs, Paris, 1924.
- AUBERT. — Recherches physiologiques sur les plantes grasses. *Thèse Doct. Sc.*, Paris 1892.
- BOESEKEN (J.) et GELLER (E.-TH.). — Betrachtung auf der iodzahlbestimmung. *Rec. Tr. ch. Pays-Bas*, t. 47, 1927.
- BOESEKEN (J.) et POLS (P.) Auf der mikrochemischen sättigungsbestimmung durch darlegung zu den bromdüsten, *Ibid.*, t. 54, n^o 2, p. 162, 1935.
- * CRISTOL (P.). — Précis de chimie biologique. Masson, édit., 1933.
- DE CONNO et RAGO. — Indice d'iodio in rapporto a l'origine e alla anzianità dell' olio d'oliva. *Annali chim. applicata*, t. 19, p. 98, 1929.
- DELABY et CHARONNAT. — Sur la détermination de l'indice d'iode. *Bull. Sc. Pharm.*, n^o 35, p. 692. 1928.
- Dictionnaire de médecine et de thérapeutique médicale et chirurgicale du XIX^e siècle. Bouchut et Després, éditeurs.

- FIALKOW (J.). — Iodzahlsbestimmung in wasseremulsion durch die Margosches methode. *Zeitsch. Analyt. chem.*, t. 70.
- GAUTHER. — Iodzahlsbestimmung der fetten körper. *Ibid.*, t. 32, p. 182, 1894. — Détermination de l'indice d'iode des corps gras. *Bull. Soc. chim.*, 3^e s., 12, 2, 1894.
- GERRITZEN et KAUFFMANN. — Ausgleichung zur Ölanalysis des iodzahls der festen fetten säure durch die Twitchell methode erlangenen *Chem. weekblad*, t. 29, n° 9, p. 136, 1932.
- GILDEMEISTER et HOFFMANN. — Applications analytiques des réactions de l'iode sur les corps non saturés. *Journ. pharm. et chim.*, 7^e s., 20, p. 216, 1919.
- GILLOT (P.). — Détermination de l'indice d'iode des huiles siccatives. *Ann. des fals. et fraudes*, XVIII, p. 335, 1925.
- GILLOT P., CORDEBARD (H.), TUCAKOF (Y.). — Titrage volumétrique des tanins par le mélange chromique. *Bull. Sc. pharm.*, t. 5, p. 257, 1934.
- GIROUX (J.). — Recherches biologiques sur les éricacées languedociennes. *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1936.
- HALPHEN (G.). — Les indices d'iode et de brome. *Journ. pharm. et chim.*, 6^e s., p. 597, 1899.
- HILDT (E.). — Sur une modification de la liqueur de Wijs pour la détermination des indices d'iode. *Revue des produits chimiques*, 31, 8, 1918.
- HUBL (Baron VON). — Iodzal. *Dingl., Polyt. Journ.*, 253, 281, 1884.
- HUERRE (R.). — Indice de Hubl et pseudo-indice d'iode des huiles essentielles. *Journ. pharm. et chim.*, 7^e s., 20, p. 216-273, 1919.
- * JOHANSEN (E.). — Indice d'iode et de brome des produits pétrolifères. *Journ. Ind. and Eng. chem.*, t. 14, p. 288-294, 4, 1922.
- KEFFLER et MAIDEN. — Etude de la détermination de haute précision des indices d'iode par la méthode de Wijs. *Journ. Soc. chem. ind.*, t. 52, n° 32, p. 242, 1933.
- KLIOUTCHEVITCH (A.) et VICHNEVSKAIA (A.). — Détermination accélérée de l'indice d'iode de Hubl. *Maslob. Sir. Dëlo.*, t. 10, n° 11, p. 50-52, 1934.
- * KNAUSS (C.-A.) et SMULL (J.-G.) — La vitesse de réaction du brome sur les acides gras non saturés comme preuve de la stéréoisomérie. *Ann. chem. soc.*, t. 49, 2802-2815, II, 1927.
- * KONDO (H.) et NAKAJIMA. — Constitution de la diversine. *Ibid.*, n° 512, p. 783-796.
- LABBÉ (M.). — Sur la préparation des jus de fruits. *Bull. Ac. méd.*, 26 mai 1936-6 juin 1936.

- MARCILLE (R.). — Détermination de l'indice d'iode en liqueur alcoolique : Indice d'iode des huiles essentielles. *C. R. Acad. Sc.*, 28 décembre 1914.
- MARGOSCHES (B.-M.) et HINNER (W.). — Betragen der iodwasserlosungen (not. II). *Zeitsch. f. angen. chem.*, t. 37, 1924.
- MARGOSCHES (B.-M.) et FÜCKER (K.). — Iodzahlbestimmung in wasser-emulsion. *Zeitsch. Analyt. chem.*, t. 72, n° 5, 1927.
- MASCARELLI et BLASI. — Indice d'iodio desli olii. *Gazzetta chimica italiana*, p. 113, 1907.
- * MC. LEON (I. S.), et THOMAS (I. M.). — Observations sur les indices d'iode anormaux avec référence spéciale aux stérols et résines. *Biochem. Journ.*, t. 15, p. 319-33, 1921.
- MÉRAT (F.-V.) et DE LENS (A.-J.). — Dictionnaire universel de matière médicale et de thérapeutique générale. — Baillière, éditeur, Paris 1829.
- * MORVILLEZ (M.-M.-F.) et LECLERQ (E.). — La fixation de l'iode par les teintures officinales envisagée comme procédé de caractérisation et comme critérium de leur valeur. *Soc. de pharm. de Paris* (Séance du 6 janvier 1932). *Journ. Pharm. et chimie*, 8^e s., XIV, 16 mars 1932.
- PICHERING (G.) et COWLISHAW (C.). — La relation entre l'indice de réfraction et les caractéristiques chimiques des huiles et graisses. *Journ. Soc. chem. ind.*, t. 41, p. 74, 3, 1922.
- * PIGOULEYSKY (O.). — La différence de composition des huiles chez les diverses plantes d'une même famille. *Journ. Soc. Phys. chim.*, R., t. 43, p. 393, 4, 1915.
- * ROLLS (M.-J.-O.). — Les facteurs responsables de l'indice d'iode anormal du cholestérol. *Journ. An. chem. soc.*, 55, 2083, 1933.
- ROTHSCHILD (H. de) et MAZÉ. — Sur un procédé de conservation des jus de fruits qui n'altère pas les qualités des fruits frais. *Bull. Acad. méd.*, 3^e s., t. 115, n° 1, 1936.
- ROSSMANN (E.). — Iodzahlgehaltsbestimmung durch bromdusthinzufügung. *Angen. Chem.*, t. 48, n° 15, 1931.
- * SANGLÉ-FERRIÈRE-CUNIASSE. — Détermination de l'indice d'iode dans les essences. *Journ. Pharm. et chimie*, 6^e s., XVII, 169, 1903. *Monit. scientif. Quersucville*, p. 535, 1894.
- SCHWEITZER et LUGWITZ. — *Journ. Soc. chem. ind.*, 616, 1894.
- * SERRE (J.). — Quelques recherches sur les eaux distillées aromatiques. *Thèse de Doct. en pharm.*, Montpellier, 1923.
- SETTING (M.). — Circa un indice esato di iodio. *Giorn. chem. ind. applicata*, t. 8, n° 12, p. 537, 1930.
- SMALLE (D.-M.), PHILLIPS (P.), AND C'. — Procédé pour conserver les

- jus d'orange. Brevets 663 (008) (74). *U. S. A. P.*, n° 838-517.
(Dem. le 4 décembre 1930. — Del. le 29 février 1931.
- SOMIYA (T.). — La détermination thermométrique de l'indice d'iode des huiles et des graisses. *Journ. Soc. chem. ind. Japan*, t. 33, n° 5, p. 174 B, 1930.
- STIÉPEL (C.). — Wärmemessige iodzahlbestimmung. *Allg. Del. u. Fett. Ztg.*, t. 28, n° 12, p. 229, 1931.
- TAUFEL et CEREZO. — Variaciones producitas por el enraciarse los indicios característicos de las grasas. *Ann. Soc. Esp. Fis. Quím.*, t. 25 p. 349, 7, 1927.
- TEYCHÈNE (M.-L.). — A propos de l'indice de Hubl. *Journ. de Pharm. et chimie*, 6^e s., XVII, 1903.
- TOURBINE. — Mode opératoire pour la détermination de l'indice d'iode dans les graisses et les huiles. *Maslob Jirov. delo.*, n° 1, p. 55-62, janvier 1931.
- VAN DER STEUR (J.-P.-K.). — Iodhinzufügung zu ungesättigten ölen, tälgen und fetten säuren in einigen grundaufösungen. *Rec. Tr. ch. Pays-Bas*, t. 46, 1927.
- VAN LAON. — L'indice d'iode apparent du bois de chine comme critérium de sa pureté. *Chem. umschan.*, t. 37, n° 16, p. 229, 1930.
- VIHTOL (P.). — Microdétermination de l'indice d'iode d'après Hubl. *Maslov. Jirov. Delo*, n° 7, t. 10, p. 33, 1934.
- WATTIEZ et STERNON. — Eléments de Chimie végétale. Masson et Cie, éditeurs, 1935.
- WERNER (H.). — Beitrag zum studium der iodzahlbestimmung. *Zeitsch. untersuch. lebensm.*, t. 61, n° 3, p. 321, 1931.
- WIJS. — *Zeitsch. Angen. Chim.*, t. u., p. 291. 1898.. — *D. Ch. G.*, t. 31, p. 750, 1899. — *Zeitsch. f. Angen. Chem.* p. 13, 1893.
- * YASUDA (M.). — Détermination de l'indice d'iode des lipides. *Journ. Biol. chim.*, 94, 1931.

Congrès national du raisin et du jus de raisins frais (Centre rural de l'Exposition internationale de Paris 1937).

Exposés de MM. MALVOISIN

MARSAIS — FOUASSIER

GEORGERAT — D^r GIRAUDON.

10-11-13 septembre 1937.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION. — A) Historique.....	7
B) Plan.....	13
 1^{re} PARTIE. — Conditions d'expériences. 	
I. — Choix des végétaux.....	15
II. — Obtention des suc.....	16
a) Préparation du suc de cresson	16
b) — des suc végétaux peu aqueux.	16
c) — des suc de fruits.....	17
1° Procédé PERRIER	17
2° — CODEX 1884	17
3° — BOUTTEAUX.....	17
4° — CODEX 1908.....	18
d) la manne.....	18
III. Rendement des plantes en suc.....	18
IV. Choix d'une méthode de détermination de l'indice d'iode	19
A) Procédés types de mesure de l'indice d'iode...	21
1° Méthode HUBL.....	21
2° — WIJS.....	23
3° — HANUS	24
4° — MARGOSCHES-LEPAGE-SERRE...	25

E) Résultats comparatifs fournis par ces diverses méthodes conduisant à la mise en relief de l'une d'elles.....	26
Définition de l'indice d'iode des sucres végétaux	27

2^{me} PARTIE. — **Indice d'iode des sucres végétaux aqueux.**

A) Facteurs entraînant une variation de l'indice d'iode au moment de l'expérience.....	34
1° Influence du temps de contact.....	35
2° Influence de la lumière.....	44
3° Influence des quantités de solution iodée et de suc mises en réaction.....	47
B) Le procédé Lepage-Serre appliqué aux sucres végétaux aqueux.....	49
1° Technique.....	49
2° Résultats.....	50
C) Relations entre les principaux constituants chimiques des sucres et leur indice d'iode.....	51
1° Influence de la teneur en eau du suc sur son indice d'iode.....	53
Technique.....	53
Résultats.....	53
2° Influence de l'acidité du suc sur son indice d'iode.....	56
Technique.....	56
3° Influence de la teneur en tanin du suc sur son indice d'iode.....	60
Technique.....	61
4° Influence de la teneur en matières sucrées du suc sur son indice d'iode.....	64
Technique.....	64
Résultats.....	64
5° Influence de la teneur en matières minérales sur l'indice d'iode des sucres.....	66
Technique.....	66
6° Influence de certaines conditions biologiques sur l'indice d'iode des sucres.....	68
D) Indice d'iode des sucres conservés.....	70
A) Conservation des sucres.....	70

a) Procédés primitifs.....	70
b) Procédés physiques.....	71
c) Procédés chimiques.....	72
d) Procédés modernes	73
B) Indice des sucres conservés.....	76

3^{me} PARTIE. — Intérêt pharmaceutique de la détermination de l'indice d'iode chez les sucres végétaux aqueux.

A) L'indice d'iode comme moyen de caractérisation des sucres:	79
1° L'indice d'iode appliqué aux sucres pharmaceutiques.	80
a) Détermination du mouillage approximatif des sucres.....	80
b) Détermination des constituants d'un mélange de sucres.....	82
c) L'indice d'iode comme moyen de caractériser certains sirops	84
2° L'indice d'iode appliqué aux jus de fruits et au jus de raisins.....	86
B) L'indice d'iode comme moyen d'obtention de nouveaux médicaments iodés.....	91
CONCLUSION	93
BIBLIOGRAPHIE.....	97
TABLE DES MATIÈRES	101

En ma qualité de Censeur de tour
j'ai lu la Thèse ayant pour titre :

*Indice d'iode des sucres végétaux
aqueux*

par M. E. CAZZANI

Je pense que la Faculté peut en per-
mettre l'impression

Montpellier, le 1 Février 1938

LE PROFESSEUR,
A. ASTRUC.

Vu :

Montpellier, le 2 Février 1938

LE DOYEN,
A. ASTRUC.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 7 Février 1938.

LE RECTEUR,
PARISELLE.

